C
CH

ENCICLOPEDIA DE CHIMIE

Elaborată sub coordonarea

Acad. dr. ing. ELENA CEAUȘESCU

vol. 2

C-CH

Editura Științifică și Enciclopedică
București, 1986

COLECTIVUL DE REDACȚIE

Acad. prof. Ecaterina Ciorănescu-Neniţescu ; acad. prof. Cr. Simionescu ; chim. Maria Ionescu ; dr. Viorica Dobrescu ; ing. G. Musca ; prof. M. Dimonie ; prof. A. T. Balaban, membru corespondent al Academiei R.S.R., prof. Gh. Marcu ; prof. I. Haiduc ; prof. V. Sahini, membru corespondent al Academiei R.S.R. ; prof. L. Oniciu ; prof. C. Luca ; prof. I. V. Nicolescu ; dr. D. Goidea ; prof. I. Zârnă ; prof. R. Mihail ; dr. Felicia Stoenescu ; dr. Georgeta Popescu ; dr. T. Volintiru ; dr. Delia Iacob ; ing. Carmen Zgăvârdici ; ing. D. T. Constantinescu ; prof. Rodica Vîlcu ; prof. D. Săndulescu ; dr. Rodica Stoica ; conf. F. Badea ; dr. I. Gălăţeanu ; prof. Gh. C. Suciu ; dr. C. Stoicescu ; prof. S. Roşca ; dr. Gr. Pop ; dr. R. Giurcă ; prof. Maria Brezeanu ; prof. L. Floru ; prof. S. Mager ; dr. F. Hodoşan ; ing. C. Robu : conf. Fr. Barca ; dr. Gh. Ivan ; dr. Ecaterina Nichiforescu ; dr. M. Simionovici ; prof. E. Chifu ; prof. V. Fărcăşan ; dr. A. Sauciuc ; ing. C. Teodorescu ; conf. M. Gheorghiu ; ing. E. Diaconu ; ing. I. Popescu ; ing. Laurenţa Stiurm ; ing. G. A. Rădulescu ; dr. L. Matei ; ing. Magdalena Matei ; dr. Gh. Hubca.

Tehnoredactor :
Ștefania Mihai

C

CADMIERE, depunere electrolitică pe oțel, mai rar pe cupru și alamă, în scop anticorosiv, reprezentînd cea mai importantă utilizare a cadmiului. Dat fiind caracterul variabil și prețul de cost ridicat ale protecției prin c., utilizarea ei este destul de limitată. Fiind asemănător cu zincul, cadmiul depus se comportă ca acesta; este anod în raport cu fierul, cuprul și alama. Supuse la acțiunea atmosferei marine, acoperirile cu cadmiu oferă o protecție mai eficace împotriva coroziunii, decît zincul. În schimb, în medii ce conțin SO_2 și CO_2 sau produși de evaporare ai unor substanțe organice sau anorganice, vapori de NH_3 hidratați, rezistența la coroziune este inferioară celei a zincului. C. electrolitică este mai ușoară pe fier decît zincarea și se poate efectua atît în băi acide cît și alcaline, cu adaos de cianuri. Spre deosebire de zinc, produșii de coroziune nu sînt voluminoși sau încrustați, ceea ce face preferabilă acoperirea bolțurilor, piuliților, a închizătoarelor ș.a. cu cadmiu. Are o rezistență de contact scăzută, se sudează ușor și posedă proprietăți autolubrifiante. În tabelul 1 sînt redate compozițiile unor băi acide, pe bază de sulfați, precum și regimul de exploatare a acestora. Aciditatea este de mare importanță; o creștere a ei se asociază cu scăderea randamentului de curent, cu mărirea cantității de hidrogen degajat și cu înrăutățirea capacității de penetrare. Dimpotrivă, alcalinizarea creează condiții pentru formarea $Cd(OH)_2$ în proximitatea catodului, ceea ce conduce la depuneri rugoase.

Tabelul 1

Băi acide de cadmiere și regimuri de exploatare

	Concentrație, g/l			
A. Componenți				
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	60—65	85—100	350—380	100
$(NH_4)_2SO_4$	30—35	—	—	—
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	25—30	—	—	—
H_2SO_4 (d=1,84)	—	40—50	10—20	—
H_3BO_3	—	—	—	20
NaCl	—	—	—	30
Gelatină	0,5—0,7	2—3	1	5
Fenol, crezol	—	2—3	—	—
B. Condiții de lucru				
pH	3,5—5,5	—	3,4	2,4—4,5
Densitate de curent, A/dm²	0,5—1	1—2	30—150	1—2
Temperatura, °C	15—25	15—25	25—40	20—24
Randament de curent, %	90	95	95	95
Regim de lucru	repaus	agitare	repaus	agitare

Pentru mărirea luciului se utilizează o serie de adaosuri, cum sînt amestecurile de dextrină și difenilamină, β-naftol, tiouree, urotropină, naftalină sulfonată etc., în concentrații de ordinul g/l. Băile pe bază de fluoborat de cadmiu au o putere de pătrundere superioară celor pe bază de sulfați și asigură obținerea unor depuneri microcristaline, la densități de curent relativ ridicate (tabelul 2).

Tabelul 2

Baie de cadmiere pe bază de fluoborat de cadmiu și condițiile de lucru

	Concentrație, g/l
A. Componenți	
$Cd(BF_4)_2$	210
$NaBF_4$	25
H_3BO_3	25
β-naftalin sulfonat de sodiu	1
B. Condiții de lucru	
Temperatura, °C	20—25
Densitate de curent, A/dm²	2—6
*p*H	3,2—3,6

Băile cianurice, alcaline, se caracterizează prin depuneri uniforme, avînd granulație fină, și sînt curent utilizate în industria constructoare de mașini, de aparate, pentru acoperirea pieselor cu profil complicat. În tabelul 3 sînt date cîteva compoziții de băi cianurice și condițiile de lucru. Adaosurile de luciu sînt aproape identice cu cele întîlnite la zincarea lucioasă (săruri de Ni, Mo și V, aldehide, cumarină, dextrină, furfurol, glicerină, vanilină etc.).

Tabelul 3

Compoziția unor băi cianurice, alcaline, de cadmiere și condițiile de lucru

	Concentrație, g/l			
A. Componenți				
CdO	45—60	—	—	—
$Cd(CN)_2$	—	45—50	45	25
NaCN	50—80	120—150	90—120	120
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	—	50	50	—
NaOH	10—20	15—20	—	15
B. Condiții de lucru				
Temperatura, °C	20—35	18—40	18—30	18—22
Densitate de curent, A/dm²	1—3	2—3	1—1,5	1—2
Randament de curent, %	95	95	90—95	95

Depuneri cu luciu-oglindă se pot obține cu băi avînd compoziția redată de tabelul 4.

Tabelul 4

Compoziția și condițiile de lucru ale unei băi de cadmiere cu luciu-oglindă

A. Componenți	Concentrație, g/l	B. Condiții de lucru
$KCd(CN)_3$	110	Temperatura 20...30°C
KCN	40	Densitatea de curent 3—7 A/dm²
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	8	*p*H 12—13
NaOH	20	
MoO_3	10	
$KNi(CN)_3$	2	
Heliotropină	3	
Ulei de ricin sulfonat	10	

Prezența în băile de c. a unor metale cum sînt Pb, Sb, Sn, Ag, Tl și Cr în concentrații de ordinul mg/l, provoacă, închiderea la culoare a depunerilor, care nu se mai pasivează sau se pasivează greu. Același efect se semnalează și la metalele Ni, Co, Mo (ale căror combinații se utilizează ca adaosuri de luciu), dacă se depășesc concentrațiile indicate. Pasivarea (cromatarea) straturilor de cadmiu depuse electrolitic se efectuează cu diverse soluții de electroliți (tabelul 5).

Tabelul 5

Soluții de pasivare (cromatare) a cadmiului depus electrolitic

Soluția	Culoarea
a) HNO_3 5 g/l	argintie-lucioasă
b) CrO_3 150 g/l H_2SO_4 conc. 4 g/l	
c) $Na_2Cr_2O_4$ 11 g/l CrO_3 3 g/l	galbenă
d) $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ 8 g/l HNO_3 ($d = 1,42$) 3 g/l	
e) CrO_3 14 g/l $KHSO_4$ 0,4 g/l	albastră

Anozii utilizați trebuie să fie foarte puri (minimum 99,9%); densitățile de curent mari pasivează foarte puternic anozii, concomitent cu formarea unor depuneri catodice albe. Îndepărtarea straturilor cu defecte de cadmiu se poate realiza chimic, cu soluții de HNO_3 conc., de pe aluminiu, și electrochimic, în soluții de NH_4NO_3, KCN, NaOH + NaCN etc., de pe oțel; în varianta electrochimică se recurge la densități de curent mari, de obicei 5 A/dm². Piesele cadmiate trebuie ferite de contactul direct cu alimentele sau băuturile; de asemenea, se va evita încălzirea lor în sobe, deoarece compușii cadmiului sînt toxici.

Bibl.: Oniciu, L. și Grünwald, E., *Galvanotehnica*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1981.

CADMIU, Cd, element chimic, metal din grupa II *B*, *Z* 48, *A* 112,40. Se cunosc 8 izotopi stabili (mase atomice: 106 (1,2%), 108(0,87%), 110(12,39%), 111(12,75%), 112(24,07%) 113(12,26%), 114(28,86%) și 116(7,58%) și șase izotopi radioactivi. Are densitatea 8,64, căldura specifică 0,0552, p.t. 320,9°C, p.f. 767°C. C. a fost descoperit, în 1817, de Frederich Strohmeyer și la scurt timp, în același an, de Hermann. C. este mai puțin răspîndit în natură decît zincul, pe care-l însoțește aproape permanent în minereuri (clark $5 \cdot 10^{-5}$%). Conținutul de c. în minereurile de zinc variază de la 0,02 la 2,5%. Se găsește sub formă de sulfură, *greenockitul*, CdS, prezent în concentrații neînsemnate, și mult mai rar sub formă de oxid, CdO, *monteponit*. A fost identificat și în meteoriți.

Obținere. C. se obține prin încălzirea amestecului de minereu cu NaCl și cocs la 960°C, cînd distilă $CdCl_2$; aceasta se tratează cu H_2SO_4 diluat, iar soluția de $CdSO_4$ se tratează cu zinc sau se supune electrolizei. O altă metodă constă în prăjirea sulfurii și reducerea oxidului rezultat cu cărbune. C. se poate rafina prin electroliză, separîndu-se ușor de zinc datorită potențialului de descărcare diferit; c. de înaltă puritate (99,998%) se obține prin sublimarea în vid sau în curent de hidrogen a c. electrolitic.

Proprietăți. C. este un metal alb-albăstrui, strălucitor, care prin expunere la aer se acoperă cu un strat de oxid; este maleabil și ductil, mai puțin dur decît zincul și se poate tăia cu cuțitul. La 18°C, conductibilitatea electrică a c. reprezintă ca valoare 21,5% din cea a Ag, iar conductibilitatea termică 22% din cea a Ag. Cristalizează într-o rețea tetragonală, ca și Zn și Mg. Încălzit puternic în aer, c. arde cu flacără roșie, formînd un fum brun de CdO. Se combină ușor la cald cu halogenii, sulful, seleniul, telurul, arsenul, fosforul. Nu se combină în aceleași condiții cu hidrogenul și azotul. În seria tensiunilor electrochimice, c. se află înaintea hidrogenului; fiind mai nobil decît zincul, este dislocuit de acesta din soluțiile sărurilor lui. Este atacat de acizii neoxidanți diluați cu degajare de H_2; acizii oxidanți îl dizolvă fără degajare de hidrogen.

Întrebuințări. C. se folosește la protejarea anticorosivă a fierului și oțelului (*v. Cadmiere*), în electrotehnică, la fabricarea acumulatoarelor alcaline, dar mai ales la obținerea aliajelor cu puncte de topire scăzute: aliaje de lipit, aliaje de lagăre, aliaje pentru tipografie. Amalgamul de c. se folosește în tehnica dentară și drept catod în elementul Weston.

Combinațiile c.

Aproape în totalitate sînt analoage combinațiilor zincului. Raza ionică a c., ceva mai mare decît cea a Zn, implică scăderea acțiunii sale polarizante. Datorită acestui fapt hidroxidul, $Cd(OH)_2$, are un caracter bazic pronunțat, comparativ cu $Zn(OH)_2$, care este amfoter. Diferența dintre raza ionică a c. și a zincului determină deosebiri și în structura cristalină a unor compuși; de exemplu, în CdO, ionul metalic are numărul de coordinare 6, în timp ce în ZnO numărul de coordinare este 4.

Compuși cu hidrogenul. Hidrura de c., CdH_2, se obține prin reacția dintre CdI_2 și $LiAlH_4$, la −70°C; la −20°C se descompune în elemente. Pe cale spectrală a fost identificată *hidrura* CdH.

Compuși cu oxigenul, sulful, seleniul și telurul. Oxidul de c., CdO, se formează la arderea c., sub formă de pulbere de culoare brună, care prin calcinare puternică în oxigen formează cristale cubice de culoare roșie-închisă. Se cunoaște și o modificație de culoare neagră, strălucitoare, care se găsește în natură. Prin încălzire, CdO începe să sublimeze la 700°C, fără a se topi înainte; la o încălzire puternică pierde oxigen. Este redus la cald de H_2, C, CO; insolubil în apă, reacționează cu acizii, iar cu amoniacul formează $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$. *Hidroxidul de* c., $Cd(OH)_2$, se separă prin adăugarea unui hidroxid alcalin la soluția unei săruri de c., sub forma unui produs de culoare albă, greu solubil în apă, insolubil în exces de hidroxid alcalin, dar solubil în soluție de amoniac. Prezintă o structură cristalină stratificată asemănătoare cu cea a CdI_2. *Sulfura de* c. se formează, ca un precipitat galben, la trecerea unui curent de H_2S printr-o soluție de sare de c. În mediu amoniacal se obține o modificație roșie. În stare cristalină se obține prin calcinarea CdO cu sulf; modificația α prezintă o structură hexagonală de tip wurtzită, ca și mineralul greenockit; modificația β prezintă structura blendei. În stare pură cristalele de CdS sînt fluorescente; peste 444°C, CdS se descompune în elemente. Sulfura de c. este greu solubilă în acizi diluați, dar solubilă în acizi concentrați; la cald se dizolvă în acid azotic diluat și în acid sulfuric diluat. Se întrebuințează ca pigment (*galben de* c.) în vopselele de ulei, la colorarea săpunurilor, a glazurilor ceramice, a sticlei, a materialelor plastice etc. Amestecată cu sulfura de zinc, sulfura de c. se întrebuințează

ca pigment luminiscent pentru a produce o fluorescență sau fosforescență galbenă sau roșie. Pigmentul roșu de c. conține sulfură de cadmiu și 10 — 50% seleniură de cadmiu. *Seleniura de* c., CdSe, se poate obține prin încălzirea unui amestec de c. și seleniu. Este dimorfă, modificația α prezintă o structură de tip wurtzită, iar modificația β o structură de tip blendă. CdSe se folosește ca pigment roșu, ca redresor și în celule fotoelectrice. *Telurura de* c. se formează prin încălzirea unui amestec al elementelor componente și este de culoare neagră; formează o rețea atomică cu legături nepolare.

Compuși cu elementele din grupa V A. Azotura de c., Cd_3N_2, se poate obține: prin acțiunea azotului atomic asupra unui amalgam de c., prin descompunerea termică a azidei, prin încălzirea în vid la 180°C a amidurii de c. Se prezintă sub forma unei pulberi de culoare neagră, care se descompune imediat în aer cu formare de CdO. Prezintă o structură cubică. *Amidura de* c., $Cd(NH_2)_2$, se obține sub forma unui produs alb, amorf, în urma reacției între tiocianatul de c. și amidura de potasiu în amoniac lichid. *Fosfura de* c., Cd_3P_2, se obține prin acțiunea unui amestec de vapori de fosfor și azot sau fosfor și hidrogen asupra c. de înaltă puritate. Formează cristale de culoare cenușie, cu aspect metalic; prezintă conductibilitate electrică de tip *n*.

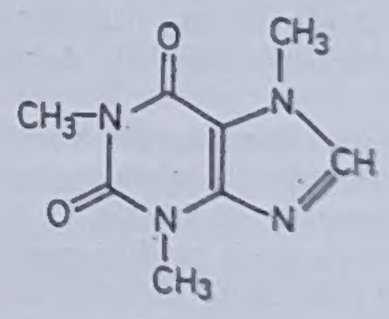
Halogenuri și pseudohalogenuri. Se cunosc toate halogenurile de c.; acestea se prezintă sub formă de substanțe solide, cristaline, incolore, solubile în apă, cu excepția fluorurii, greu solubilă. Caracterul ionic al legăturii Cd-halogen scade de la fluorură la iodură. Formează ușor halogenuri bazice, de asemenea, compuși de adiție cu amoniac și diverse baze organice, ca și halogeno-complecși. *Fluorura de* c., CdF_2, se poate obține prin acțiunea fluorului asupra c. sau a unor compuși ai acestuia (CdO, CdS, $CdCl_2$). Prezintă o rețea de tip fluorină. Se cunoaște și dihidratul $CdF_2 \cdot 2H_2O$, care prin păstrare în aer pierde ușor apa. Fluorura de c. hidrolizează cu apa, la temperatură ridicată, cu formare de CdO. *Clorura de* c., $CdCl_2$, se poate obține: prin încălzirea metalului în curent de clor, prin acțiunea HCl asupra c., la 450°C, și prin evaporarea unei soluții de CdO, $CdCO_3$ sau $Cd(OH)_2$ în HCl. Clorura de c. prezintă o structură stratificată; în cadrul aceluiași strat există atît legături ionice cît și covalente, iar între straturile duble învecinate de ioni Cl^- există legături Van der Waals. În sistemul $CdCl_2 - H_2O$ au fost puși în evidență următorii hidrați: $CdCl_2 \cdot 4H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2{,}5\,H_2O$ și $CdCl_2 \cdot H_2O$. Cu amoniac gazos formează amoniacați $CdCl_2 \cdot nNH_3$ ($n = 10, 6, 4, 2, 1$); compuși de același tip formează și cu bazele organice. *Bromura de* c., $CdBr_2$, se poate obține prin încălzirea c. în vapori de brom, prin acțiunea apei de brom asupra metalului și prin evaporarea unei soluții de CdO sau $CdCO_3$ în acid bromhidric. Formează patru modificații cristaline dintre care trei prezintă o structură hexagonală de tip CdI_2, iar a patra este romboedrică. Dintr-o soluție suprasaturată de $CdBr_2$ se separă, la o temperatură sub 36°C, tetrahidratul, $CdBr_2 \cdot 4H_2O$. *Iodura de* c. se poate obține prin combinarea directă a elementelor sau prin acțiunea acidului iodhidric asupra metalului, a oxidului sau a carbonatului de c. Formează o rețea stratificată, asemănătoare clorurii de c., cu deosebirea că ionii halogenură prezintă o împachetare hexagonal-compactă. Este solubilă în apă și în anumiți solvenți organici; prezintă o tendință accentuată de autocomplexare. *Cianura de* c., $Cd(CN)_2$, se separă prin adăugarea unei soluții de cianură de potasiu la o soluție de sare de c. Este puțin solubilă în apă; se dizolvă într-un mare exces de soluție amoniacală și în soluții de cianuri alcaline, cu formarea unor specii complexe: $[Cd(CN)_3]^-$ și $[Cd(CN)_4]^{2-}$. *Tiocianatul de* c., $Cd(SCN)_2$, se poate obține prin amestecarea unei soluții alcoolice de $Cd(NO_3)_2$ cu o soluție de KSCN. Se prezintă sub forma unei substanțe cristaline, incolore, strălucitoare. În soluții de tiocianați alcalini formează specii complexe, de exemplu: $[Cd(SCN)_3]^-$, $[Cd(SCN)_4]^{2-}$ și $[Cd(SCN)_6]^{4-}$. *Azida de* c. se obține prin amestecarea unei soluții de $Cd(NO_3)_2$ cu o soluție de NaN_3. Este o substanță cristalină, de culoare alb-gălbuie, extrem de explozivă.

Săruri ale oxiacizilor. Sulfatul de c., $CdSO_4$, în stare anhidră, se poate obține prin acțiunea sulfatului de dimetil asupra oxidului sau a unei sări de c., în vid, sau prin deshidratarea monohidratului $CdSO_4 \cdot H_2O$. Din soluțiile obținute prin dizolvarea CdO, $CdCO_3$ sau CdS în acid sulfuric se separă cristalohidratul $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$, sub formă de cristale incolore și transparente, care reprezintă cel mai stabil hidrat la temperatura obișnuită. Prin încălzire la 80°C acesta conduce la monohidrat, $CdSO_4 \cdot H_2O$, metastabil la temperatura camerei. Sulfatul de c. se întrebuințează în elementul normal Weston și la obținerea altor compuși ai c. *Azotatul de* c., $Cd(NO_3)_2$, în stare anhidră, se obține prin deshidratarea tetrahidratului $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Au mai fost puși în evidență următorii hidrați: $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ și $Cd(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$. *Carbonatul de* c., $CdCO_3$, se formează prin acțiunea dioxidului de carbon asupra hidroxidului de c. Prezintă o structură cristalină de tip calcit; este greu solubil în apă, dar ușor solubil în acizi diluați. Prin încălzire se descompune în CdO și CO_2. Se cunosc următorii cristalohidrați: $CdCO_3 \cdot 2H_2O$ și $CdCO_3 \cdot H_2O$.

Compuși coordinativi. În compușii coordinativi pe care îi formează, c. realizează numerele de coordinare 4 și 6 în ordinea frecvenței lor; alte numere de coordinare sînt foarte rare. Dintre aceste combinații se menționează, halogeno-speciile de tipul: $[CdX_3]^-$, $[CdX_4]^{2-}$, $[CdX_5]^{3-}$ și $[CdX_6]^{4-}$ (pentru primele două specii X = Cl, Br, I; pentru ultimele două, X = Cl, I), ca și ionii complecși de tipul: $[Cd(SCN)_3]^-$, $[Cd(SCN)_4]^{2-}$, $[Cd(SCN)_5]^{3-}$, $[Cd(SCN)_6]^{4-}$. Altă serie de compuși coordinativi sînt cei de forma $[CdCl_2(NH_3)_2]$, respectiv $[CdX_2(PR_3)_2]$, ca și speciile binucleare $[Cd_2X_4(PR_3)_2]$ și $[Cd_2X_4(AsR_3)_2]$.

Bibl.: Pauling, L., *Chimie generală*, Ed. Științifică, București, 1972; Spacu, P., Stan, Marta, Gheorghiu, Constanța, Brezeanu, Maria, *Tratat de chimie anorganică*, vol. III, Ed. Tehnică, București, 1978.

CAFEINĂ, trimetilxantină, $C_8H_{10}N_4O_2$, alcaloid cu masa mol. 194,2, pulbere cristalină albă, cu aspect mătăsos sau eflorescent, fără miros, cu gust amar, solubilă în cloroform, mai



puțin solubilă în alcool și apă, insolubilă în eter. C. formează cristale cu o moleculă de apă, care se topesc după deshidratare la 234...236°C, sublimînd la 178°C. C. este o bază slabă care se descompune prin încălzire cu alcalii în cafeidină. Formează cu unii acizi săruri instabile, ca de exemplu auriclorhidratul de c., p. t. 248°C, percloratul de c., p.t. 89, (±)α-camforsulfonatul de c., p. t. 151°C. Este alcaloidul principal din boabele arborelui de cafea (*Coffea arabica* și alte specii), din frunzele arborelui de ceai (*Thea sinensis*), din nucile arborelui de cola (*Cola acuminata* și *Cola nitida*) și secundar din semințele arborelui de cacao (*Theobroma cacao*). Boabele verzi de cafea conțin 0,7 — 2,5% c. sub formă de clorogenat de c., frunzele de ceai conțin 2 — 4% c. legată cu tanin; nucile de cola conțin 1 — 3% c. sub formă de tanat de c., iar semințele fermentate de cacao conțin 0,2% c. A fost izolată încă din anul 1819, iar producția actuală de c. se realizează prin extracție din frunzele de ceai și mai puțin din boabele de cafea, prin metilarea xantinei, a teobrominei sau teofilinei, cu iodură de metil, în soluție alcalină, sau prin sinteză, din acid uric.

Acțiune farmacologică, utilizare. C. are capacitatea de a stimula sistemul nervos central și respirația, de a relaxa musculatura netedă și striată, de stimulare a miocardului, de dila-

tare a coronarelor şi bronhiilor, de creştere a diurezei. Este folosită în unele manifestări legate de insuficienţa cardiacă, în tratamentul anghinei pectorale, unele cefalee şi în intoxicaţii cu substanţe inhibitoare ale sistemului nervos central (morfină). În cefalee se foloseşte mai ales în asociaţie cu substanţa analgezică.

CALAICAN v. FIER.

CALAMINĂ v. SEMICARBONIZARE.

CALANDRARE (a materialelor polimere), prelucrare a materialelor pe calandre. Se realizează în următoarele scopuri : formarea unei foi continue ; aplicarea unui strat de material polimer pe un suport (textile, hîrtie) ; dublarea unei foi obţinute anterior. Materialul polimer trece o singură dată prin deschiderea dintre o pereche de role metalice ; pentru obţinerea unei grosimi dorite şi a unei suprafeţe netede, trecerea are loc succesiv prin una, două, trei asemenea deschideri. C. se realizează în instalaţii de c. (fig. 1) al căror utilaj de bază este *calandrul*.

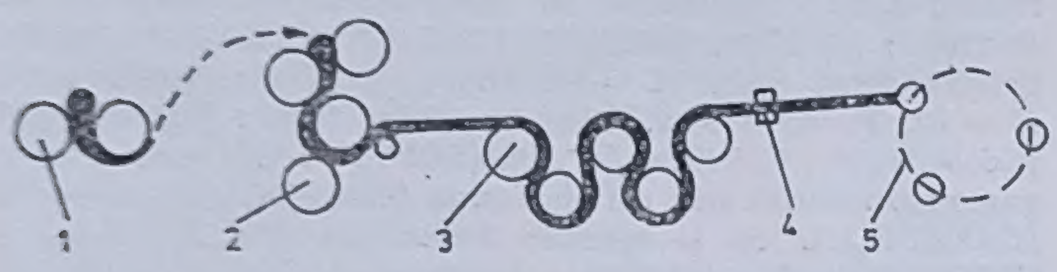


Fig. 1. Schema instalaţiei de calandrare : *1* — valţ de alimentare ; *2* — calandru ; *3* — tamburi de răcire ; *4* — dispozitiv de măsurare a grosimii ; *5* — dispozitiv de preluare (înfăşurare) a foii calandrate.

Compoziţia pregătită într-un utilaj de amestecare se aduce pe valţul (uneori se utilizează extruder) de alimentare *1* de unde, sub forma unei benzi continue, se alimentează la calandrul *2*, iar apoi foaia formată trece pe tobele de răcire *3*, prin măsurătorul de grosime *4*, şi ajunge în dispozitivul de înfăşurare *5* final. După caz, instalaţia este completată cu dispozitive de întindere (uni- sau bidirecţională), de şagrenare, imprimare etc.

În prelucrarea cauciucului, c. se aplică pentru : obţinerea foilor de 0,5—1,5 mm, utilizîndu-se calandre cu 3, 4 sau 5 role la care rolele iniţiale au rapoarte de fricţie 1 : 1, iar rolele finale au viteze egale ; obţinerea unor profile continue cu raport mare al dimensiunilor pe cele două direcţii transversale ; dublarea foilor pentru obţinerea produselor cu grosimi mai mari de 1,5 mm, fie din foi pregătite prealabil, fie din foi obţinute concomitent cu dublarea (fig. 2) pe calandru cu patru role ;

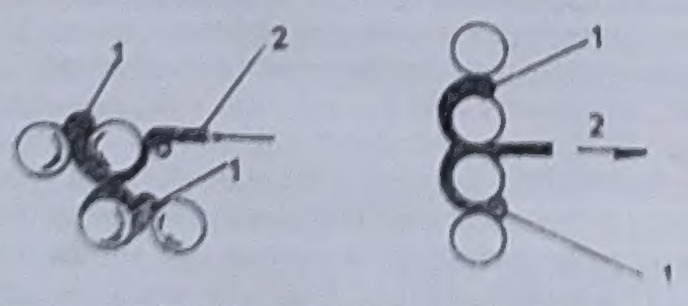


Fig. 2. Schema dublării concomitent cu calandrarea foilor pe calandre cu patru role : 1 — compoziţie ; 2 — foaie dublată.

fricţionarea ţesăturilor (compoziţia pătrunde în ţesătură), de obicei pe calandru cu trei role (fig. 3), aplicîndu-se 0,1 — 1 kg compoziţie/m² la o trecere, pe o faţă şi, dacă este necesar, printr-o nouă trecere, şi pe a doua faţă (ţesăturile groase trebuie uscate prealabil, pe calandru sau pe tamburi de uscare, pînă la 2—2,5% umiditate) ; gumarea ţesăturilor sau cordului (compoziţia se aplică la suprafaţa materialului textil) se face de obicei pe ambele feţe (prin două treceri pe calandrul cu trei role sau printr-o trecere pe calandrul cu patru role) cu straturi de 0,5—1,5 mm. Regimul de temperatură a rolelor calandrului depinde de tipul cauciucului, conţinutul de şarjă şi plastifiant al compoziţiei, mărimea fricţiei.

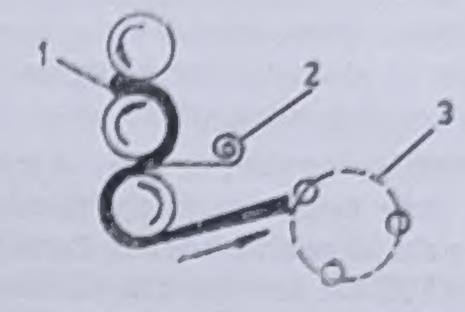


Fig. 3. Schema fricţionării ţesăturii pe calandru cu trei role : *1* — compoziţie ; *2* — ţesătură suport ; *3* — dispozitivul de preluare (înfăşurare) a ţesăturii fricţionate.

În prelucrarea materialelor plastice, c. se aplică pentru obţinerea foilor şi peliculelor din policlorură de vinil rigidă sau plastifiată, polietenă, acetat de celuloză, polistiren antişoc, cu grosimi de 0,2—1 mm. Viteza de c. a policlorurii de vinil emulsie la grosimea 0,25 mm este 9—15 m/min, a policlorurii de vinil suspensie — pînă la 45 m/min. Temperatura rolelor calandrului trebuie să fie pentru policlorura de vinil neplastifiată 185...200°C, plastifiată 165 ... 180°C, pentru compoziţii înalt şarjate (cretă, talc ş.a.) 100 ... 120°C. Introducerea unor cantităţi mici (5%) de plastifiant cu masă moleculară mică (dioctilsebacat) îmbunătăţeşte c., pe cînd excesul de plastifiant face foaia aderentă la role. Aderarea la role poate fi prevenită prin introducerea unui lubrifiant în compoziţie (ceruri, acid stearic), care însă poate deranja fazele ulterioare de imprimare. Materialul supus c. suferă o forfecare intensă şi, ca urmare, apare un efort important orientat în direcţia deplasării lui. Viteza de preluare a foii calandrate fiind egală sau mai mare decît viteza periferică a rolei calandrului, deformările longitudinale nu se pot relaxa ci rămîn în material, determinînd o importantă anizotropie a proprietăţilor denumită *efect de calandru*. Şarjele lamelare sau aciculare prezente în compoziţii suferă, de asemenea, o orientare puternică în timpul c. Mărimea efectului de calandru se evaluează după valoarea unor proprietăţi fizice măsurate pe direcţia de c. şi pe direcţie normală la aceasta. Efectul de calandru poate fi diminuat mărind temperatura de c., micşorînd sau anulînd tensiunea foii la prelucrarea pe calandru. Efectul de calandru poate fi anulat prin menţinerea foilor calandrate timp de cîteva ore la temperatura de 50 ... 60°C.

Bibl. : Elden, R. A., Swan, A. D., *Calendering of Plastics*, Iliffe Books, London, 1971 ; Torner R. V., Kopsch, H., *Kalandertechnik*, Carl Hansen, München, 1978 ; Koşelev, F. F., Kornev, A. E., Bukanov, A. M., *Obscealia tehnologhia rezinl*, ed. a 4-a, Himlia, Moskva 1978 ; *Teoreticeskie osnovl pererabotki polimerov*, Himlia, Moskva, 1977.

CALANDRU (pentru materiale polimere), maşină a cărei parte principală constă din 2 — 5 cilindri (valţuri, role) dispuşi paralel, care se rotesc unul spre altul. Cele mai utilizate scheme de dispunere a cilindrilor c. se dau în fig. 1. C. este destinat în principal formării de foi subţiri, continue. Obţinerea foilor cu toleranţă strînsă a grosimii necesită trecerea printr-un număr mai mare de deschideri dintre role, respectiv utilizarea unui c. cu patru sau cinci role. În prelucrarea cauciucului se utilizează următoarele tipuri de c. : universal (fig. 1, *b*, *c*) ; de profilare (fig. 1, *a*, *b*, *j*) pentru realizarea benzilor profilate ; de fricţie (fig. 1, *a*, *c*, *f*, *i*) pentru fricţionarea ţesăturilor cu compoziţii de cauciuc ; de gumare şi dublare (fig. 1, *a*, *c*, *d*, *i*, *m*). În prelucrarea materialelor plastice se utilizează următoarele tipuri de c. : de tragere în foi (fig. 1, *b*, *f*, *g*, *h*, *i*, *l*, *m*) pentru obţinerea foilor şi peliculelor ; de şagrenare (fig. 1, *c*,

e); de dublare (fig. 1, *a*, *c*, *f*, *l*, *m*) pentru dublarea țesăturilor impregnate sau a foilor de material plastic; de glănțuire (fig. 1, *c*, *e*) pentru prelucrarea suprafețelor materialelor rigide; de comprimare (fig. 1, *c*, *e*, *a*) pentru îndepărtarea excesului fazei lichide din materiale rigide (carton sau țesătură impregnată cu rășini).

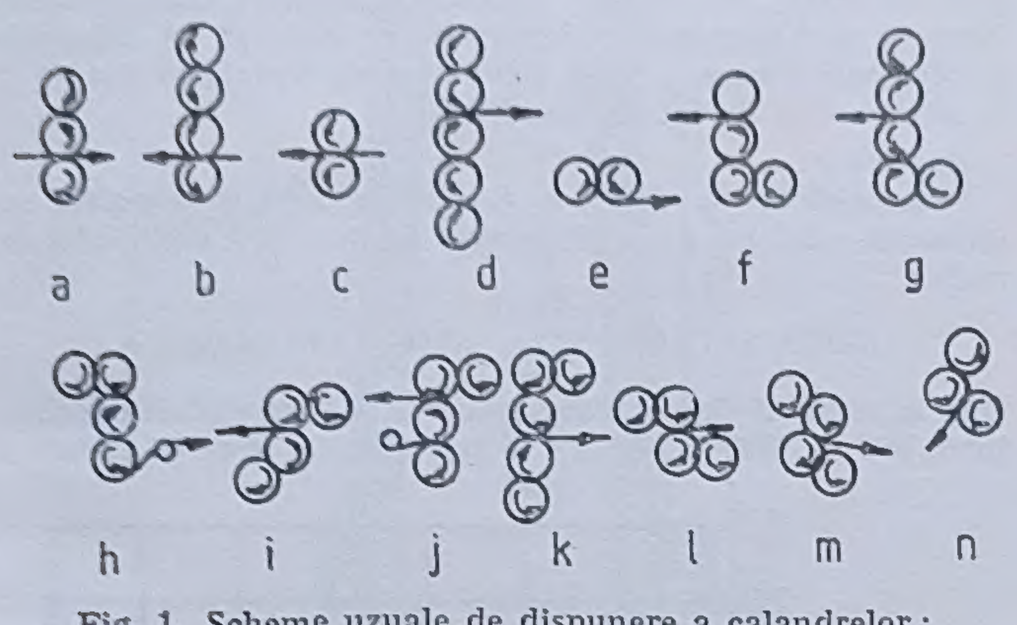


Fig. 1. Scheme uzuale de dispunere a calandrelor: *a*, *b*, *c*, *d* — vertical în linie; *e* — orizontal în linie; *f*, *g* — în formă de L; *h* — în formă de L răsturnat; *i* — în formă de Γ oblic; *j*, *k* — în formă de Γ; *l*, *m* — în formă de Z; *n* — triunghiular.

Construcția c. (pe exemplul unui c. cu patru role, fig. 2) constă din două batiuri laterale montate pe placa de fundament și unite, la partea superioară, printr-o traversă. În locașurile din batiuri se află lagărele în care se rotesc fusurile rolelor. Rolele se execută de obicei din fontă de calitate superioară,

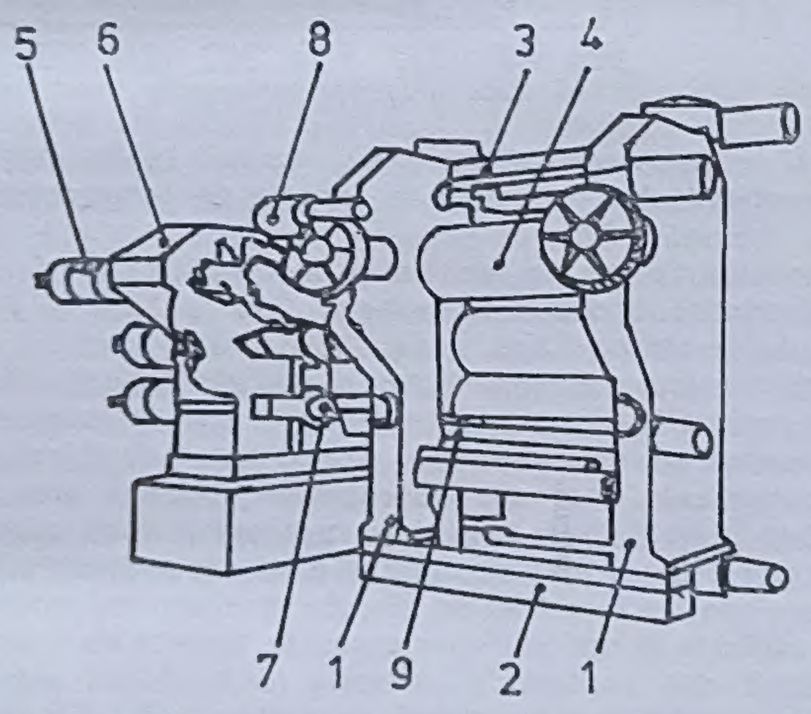


Fig. 2. Schema de principiu a unui calandru: *1* — batiu; *2* — placă de fundație; *3* — traversă; *4* — role; *5* — electromotor; *6* — blocul reductor; *7* — ax cardanic; *8* — mecanism pentru deplasarea sincronă a lagărelor rolei; *9* — rolă de întindere în lățime.

cu un tratament termic special, cu duritate mare la suprafață, cu suprafața de lucru șlefuită și lustruită. Încălzirea sau răcirea rolelor se face cu abur, respectiv apă (alteori cu alți agenți termici), care circulă în spațiul gol central al rolelor sau în canale (cu diametrul de 30—50 mm) practicate în corpul rolelor, în vecinătatea suprafeței. Rolele c. destinate unor operații de profilare sau șagrenare, cu suprafața modelată corespunzător, sînt executate de obicei din oțel. Uneori, suprafețele rolelor unui astfel de c. sînt demontabile; lungimea rolelor nu depășește 1 m pentru a ușura operațiile de înlocuire (a piesei modelate sau a rolei în întregime). Dacă rolele c. au formă cilindrică, datorită încovoierii, grosimea produsului calandrat va fi mai mică la margini decît în zona centrală. Pentru obținerea unor produse calandrate cu dimensiuni exacte în secțiune trebuie să se compenseze încovoierea prin una din următoarele trei metode (fig. 3): *a*) bombarea, con-

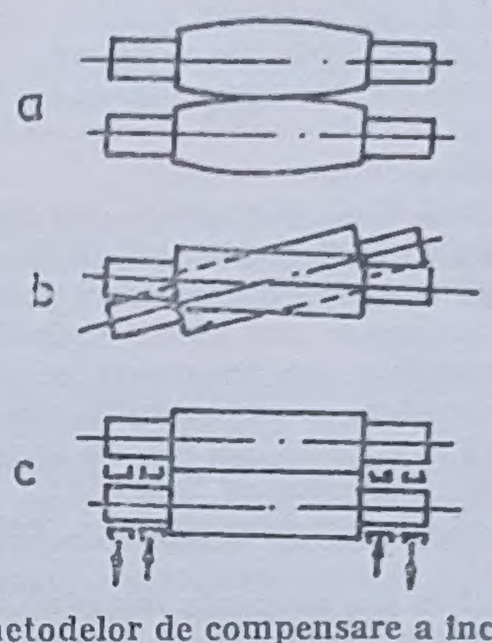


Fig. 3. Schema metodelor de compensare a încovoierii rolelor calandrului:
a) bombaj; *b*) încrucișare; *c*) contraîncovoiere.

stînd în executarea rolelor cu diametru variabil, parabolic descrescător de la centru spre lagăre; *b*) încrucișarea, constînd în rotirea controlată a rolei exterioare în jurul axului vertical ce trece prin centrul rolei astfel ca distanța între role să fie mai mare în zonele laterale decît în zona centrală; *c*) contraîncovoierea, constînd în aplicarea la lagărele rolei exterioare a unor forțe ce determină un moment de încovoiere contrar celui determinat de forțele create la trecerea materialului. Construcțiile moderne recurg la combinarea metodei *a*) cu *b*) sau *c*) asigurînd o precizie a grosimii de 1—2 μm. Role auxiliare asigură întinderea uniformă a materialului înaintea înfășurării. **C.** este prevăzut cu dispozitiv de oprire de avarie și cu dispozitiv de prevenire a pătrunderii mîinilor operatorului în spațiul dintre role. Presiunea medie în spațiul dintre role, în funcție de material și grosimea produsului, variază de la 5 la 80 MPa. Rolele se montează în lagăre de alunecare și, mai nou, în rulmenți sferici cu role. Distanța dintre role se reglează prin deplasarea sincronă a ambelor lagăre cu ajutorul unor dispozitive speciale. Antrenarea rolelor c. se face cu ajutorul unor motoare individuale de curent continuu, prin intermediul unor reductoare și al unor axe cardanice. **C.** actuale au posibilitatea reglării turației într-o gamă de 1 : 10, menținîndu-se constantă (cu ajutorul unor regulatoare electronice) cu precizie de ± 0,2%. Puterea de antrenare, cinematica materialului supus calandrării, forțele de împingere în lagăre, momentele de rotație și productivitatea c. se calculează. Grosimea foii calandrate se poate măsura prin metode cu contact (foaia trece printre rolele palpatoare ale unui comparator mecanic sau electric, fiind măsurată cu precizia de 10 — 25 μm) sau fără contact (pneumatice, electrice sau radioizotopice, cu precizia de 10 — 20 μm). În c. moderne traductorul de grosime este conectat la regulatorul care menține grosimea produsului calandrat în limitele prescrise.

Bibl.: Willshaw, H., *Calenders for Rubber Processing*, Heffer & Sons, Cambridge, 1956; Torner, E. V., *Teoreticeskie osnovi pererabotki polimerov*, Himiia, Moskva, 1977; Bekin, N. G., Șanin, N. I., *Oborudovanie zavodov rezinovoi promîșlennosti*, Himiia, Leningrad, 1978, p. 154—204; Kopsch, H., *Kalandertechnik*, Carl Hansen, München, 1978.

CALCAR, rocă sedimentară sau metamorfică, alcătuită din carbonat de calciu, masa mol. 100,09. **C.** compact este o varietate pseudocristalină a calcitului, mai rar a aragonitului. În funcție de natura impurităților, **c.** pot fi : dolomitice, silicioase, argiloase, glauconitice, bituminoase, de culoare albă, cenușie gălbuie sau neagră. Luciu sticlos, duritate 3, casant, *d* 2,6 — 2,8. Se recunoaște după duritatea mică (se zgîrie ușor cu acul), degajă violent CO_2 sub acțiunea acizilor minerali și colorează flacăra în portocaliu. Este unul dintre cele mai răspîndite minerale din scoarța terestră, formînd masive importante (munți calcaroși). După geneză se deosebesc **c.** sedimentare și **c.** metamorfice.

C. *sedimentare* se formează prin precipitarea carbonatului de calciu din apele continentale sau marine, prin acumularea părților minerale ale viețuitoarelor sau prin activitatea coralilor (recife). Se cunosc mai multe varietăți :
C. *cochilifer* constituit din fragmente de cochilii și denumit după natura acestora, **c.** cu numuliți sau **c.** cu brahiopode (în țara noastră se găsește mai ales în depozitele terțiare din Carpații de Sud, Dobrogea de Sud etc.) ;
C. *recifal* format din produse organice, detritice și de precipitare chimică ;
C. *oolitic* constituit din elemente rotunjite așezate concentric, de dimensiuni mici, care conțin în interior corpuri minerale ; se găsește în depozitele din mări puțin adînci sau din izvoare și este un rezultat al activității vitale a bacteriilor și a depunerii carbonatului de calciu din ape (în R. S. România este răspîndit în depozitele terțiare din Podișul Moldovei) ;
C. *litografic*, varietate omogenă, foarte fin și cu conținut scăzut de silice și argilă, utilizat în poligrafie ;
Creta, **c.** moale și pămîntos, afînat, de origine zoogenă, de culoare albă-cenușie, uneori gălbuie sau verzuie, care conține testuri foarte mici (microscopice) de foraminifere, radiolarii, sfărîmături de scoici ale moluștelor ; este întrebuințată pentru scris, la prepararea vopselelor, a lacurilor, în parfumerie (praf de dinți), în industria cauciucului (material de umplutură) etc. Cînd conținutul de argilă este ridicat, formează așa-numita *marnă cretacică* ;
Tufuri calcaroase sau *travertine*, formațiuni spongioase de carbonat de calciu formate la gura izvoarelor carbonatate, calde sau reci ;
Onix de marmură, depuneri din izvoarele termale sub formă de varietăți cu dungi fine, compacte și semitransparente, avînd desene splendide. Se întrebuințează în giuvaergerie și la confecționarea obiectelor de artă ;
Stalactite și stalagmite, formațiuni de carbonat de calciu rezultate în urma proceselor de alterație a **c.**, cînd mase importante de $CaCO_3$ sînt trecute în soluție sub acțiunea apei și a CO_2 din aer, sub formă de hidrogenocarbonat de calciu, care este spălat și transportat la depărtare ; ulterior la aer, mai ales în peșteri, din picăturile de apă, prin evaporarea apei și pierderea CO_2, se depune carbonatul neutru, greu solubil

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightleftharpoons{-CO_2,\ H_2O} CaCO_3$$

sub formă de stalactite sau stalagmite fixate prin baza lor pe podeaua sau, respectiv, tavanul unor peșteri sau galerii subterane cum sînt cele de la Dîmbovicioara și Comarnic. **C.** sedimentare se întrebuințează în cantități mari la obținerea varului folosit în ind. chimică — la fabricarea hidroxidului și carbonatului de sodiu, a clorurii de var etc.— ca fondant în ind. metalurgică, ca materie primă în ind. cimentului, ca material de construcție, în agricultură etc. În țara noastră, **c.** sedimentare sînt frecvent întîlnite în depozitele mezozoice din Banat, Carpații Orientali, Munții Apuseni și Dobrogea. Ele se exploatează în carierele de la Bicaz, Reșița, Turda etc.

C. *metamorfice* rezultă prin metamorfozarea **c.** sedimentare și sînt alcătuite din calcit cristalizat, de fapt produse de recristalizare ulterioară a rocilor de carbonat de calciu. Agregatele masive, în mase mai compacte și curate, se numesc *marmure*. De obicei acestea sînt colorate în alb, dar din cauza impurităților, uneori, capătă diferite culori : roz, cenușiu negru etc. Se întrebuințează în construcții, sculptură și electrotehnică (tablouri de distribuție). Zăcăminte de **c.** metamorfice se găsesc în Italia (Carrara), Grecia, U.R.S.S. (Ural, Asia Centrală), iar în țara noastră în Munții Poiana Ruscăi, Apuseni și Făgărașului. Marmura se extrage la Rușchița și Căprioara (Banat), Alun (Hunedoara), Vașcău (Crișana) și în alte puncte de interes local.

Arderea **c.**

Prin calcinare (ardere), **c.** (piatra de var) se disociază cu formarea oxidului de calciu (varul nestins) și a dioxidului de carbon :

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2\ ;\quad \Delta H = 145\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Deși **c.** se poate descompune complet la temperaturi cuprinse între 850 ... 900°C (fig. 1), în practică, în zona de ardere a

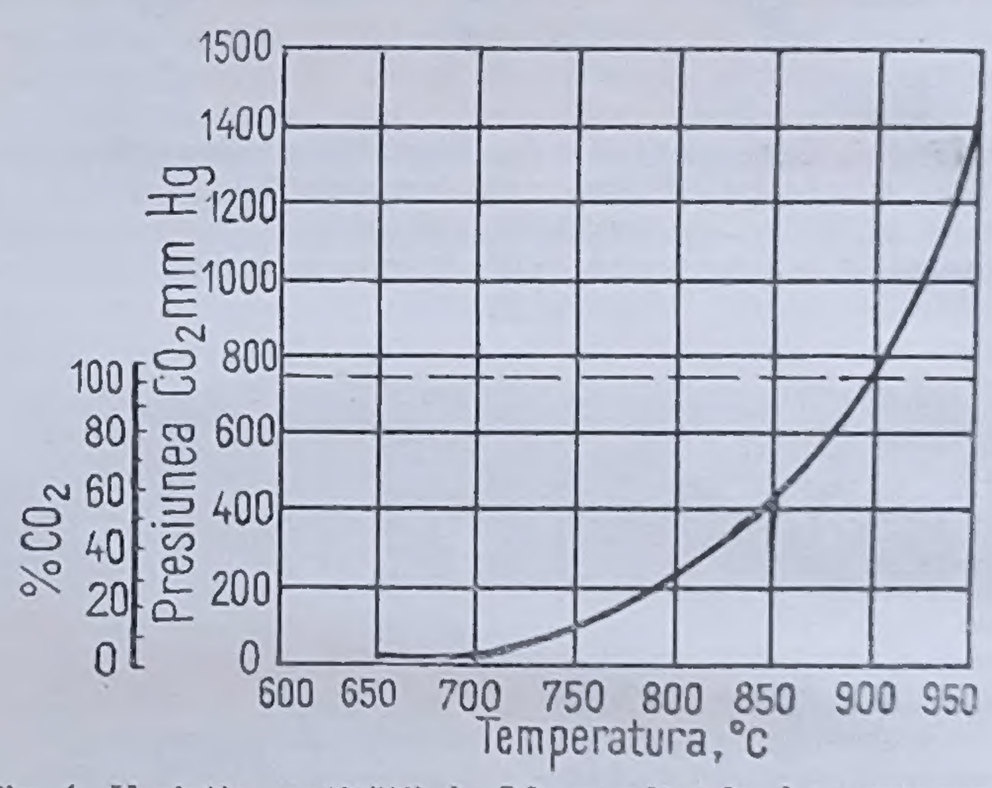


Fig. 1. Variația cantității de CO_2 rezultat la descompunerea carbonatului de calciu în funcție de temperatură.

cuptoarelor de var, în funcție de compoziția materiei prime, temperatura variază în limitele 900 ... 1300°C. Procesul depinde de starea fizică și de dimensiunile bucăților supuse arderii. Pentru ardere se folosește, mai ales, combustibil solid (cocs, antracit), dar se poate utiliza și gaz de generator, ars în amestec cu aerul. Arderea **c.** se realizează, de obicei, în cuptoare verticale, mai rar în cuptoare rotative sau înclinate. *Cuptoarele verticale* se împart în cuptoare în care **c.** se introduce amestecat cu combustibilul și cuptoare cu focare separate, în care spațiul focarului se găsește în afara cuptorului. Cele mai utilizate și mai eficiente agregate termice cu funcționare continuă sînt cuptoarele verticale căptușite cu șamotă, în care **c.** se introduce împreună cu combustibilul. Ele se caracterizează prin construcție simplă, deservire relativ ușoară, consum specific mic de combustibil și capacitate mare de producție (pînă la 125 t în 24 h). În cuptor, șarja, care coboară treptat, parcurge consecutiv trei zone ; zona de încălzire, zona de ardere a **c.** și zona de răcire. Încărcarea se face pe la partea superioară a cuptorului (fig. 2), iar șarja se încălzește treptat cu ajutorul gazelor calde evacuate din acesta. Arderea combustibilului începe în zona temperaturilor mai înalte decît 700°C, iar disocierea apreciabilă a **c.** se produce la temperaturi de 850 ... 900°C. În porțiunea de mijloc a cuptorului se creează o temperatură de 1100 ... 1200°C. Varul ars cade în partea inferioară a cuptorului (zona de răcire), unde se răcește cu ajutorul unui curent de aer rece care circulă de jos în sus. Temperatura varului care se descarcă este de maximum 30 ... 40°C, iar a gazelor care ies din cuptor de 200°C. *Cuptoarele rotative* se utilizează pentru calcinarea bucăților mici de **c.**

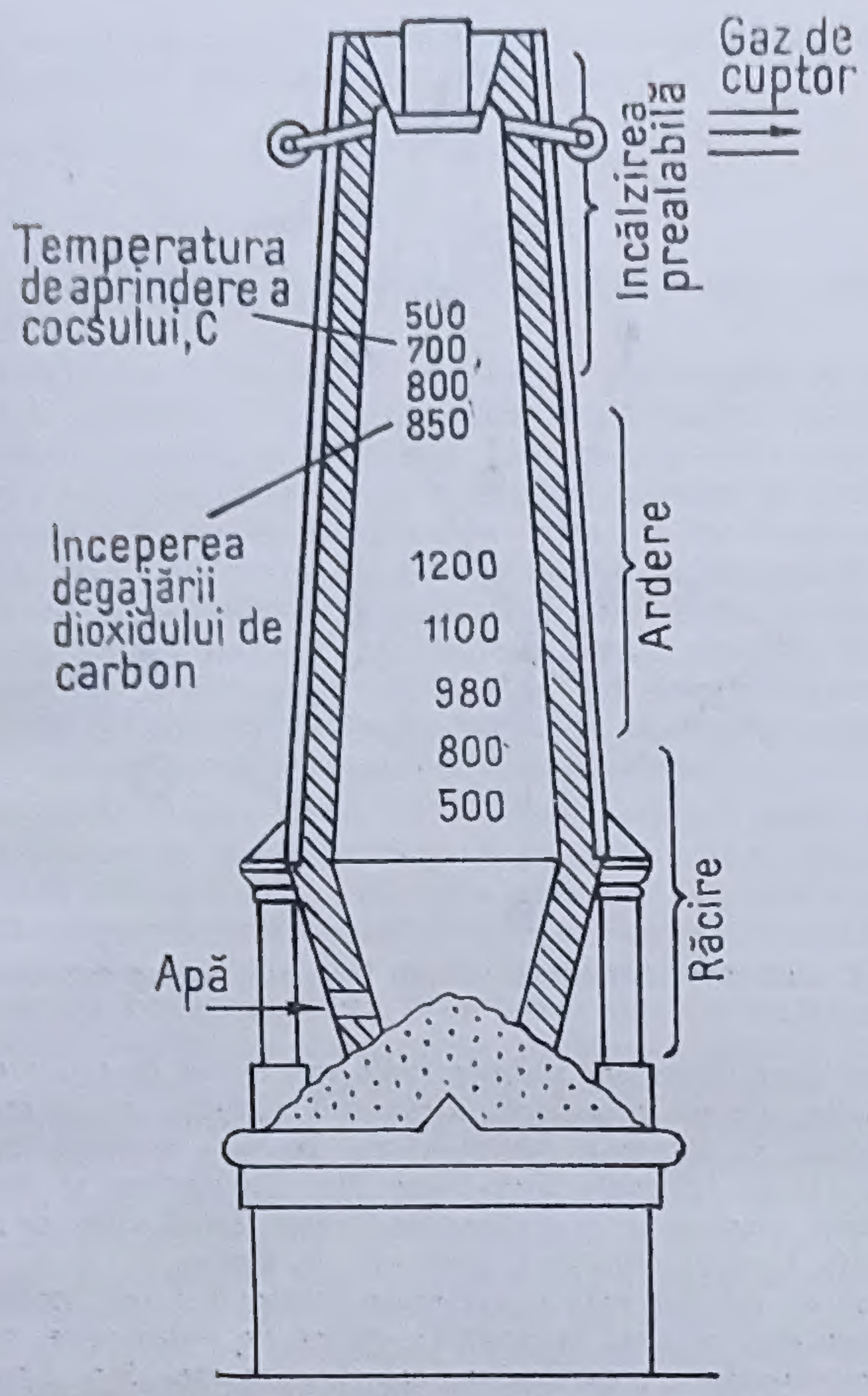


Fig. 2. Cuptor vertical de arderea calcarului.

(10 — 50 mm). Cuptorul (fig. 3), asemănător celui utilizat la fabricarea cimentului portland, se compune dintr-un cilindru de oțel lung de 20 — 100 m, cu diametrul de 1,8 — 2,5 m, căptușit cu cărămidă refractară și prevăzut cu bandaje de oțel, care se sprijină pe reazeme cu role. Cilindrul are o înclinare de 5° și se rotește în jurul axei orizontale, efectuînd o rotație în 40 — 45 s. C. se încarcă pe la partea superioară, iar varul se depune la capătul opus. Calcinarea se realizează cu ajutorul căldurii degajate prin arderea combustibilului (pulbere de cărbune, cocs, petrol etc.) introdus pe la partea inferioară a cilindrului, într-un curent puternic de aer încălzit. În cuptor se realizează temperatura de 1200°C, iar materialul ars circulă în contracurent cu gazele calde. Capacitatea de producție a cuptorului este de 60—120 t de var în 24 h. Pentru obținerea dioxidului de carbon, rezultat în aceste procedee de disociere a c., gazele de ardere se trec printr-o soluție de carbonat de potasiu la temperatura obișnuită :

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,KHCO_3$$

Prin încălzirea ulterioară a soluției de hidrogenocarbonat de potasiu la 70...80°C se degajă CO_2, iar soluția de K_2CO_3 regenerată se răcește și se refolosește la adsorbția CO_2 din gaze. Ca adsorbant se folosește și monoetanolamina. V. și *Calciu, Carbonat de calciu, Oxid de calciu.*

Bibl. : Betehtin, A. G., *Curs de mineralogie*, Ed. Tehnică, București, 1953 (trad. din limba rusă) ; Volfkovici, S.I., Egorov, A. P., Epștein, D. A. *Tehnologie chimică generală*, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1955 (trad. din limba rusă).

CALCEDONIE, varietate criptocristalină sau fibroasă de cuarț, SiO_2, translucidă, compactă sau colorată în cele mai variate culori și nuanțe : cenușie-lăptoasă, neagră-albăstruie (*safirul*), galbenă, roșie, portocalie (*serdolicul*), brună, ocru (*sardelul*), verde (*plasm*), verde de măr datorită prezenței nichelului (*crizoprazul*), o varietate verde de culoare mai închisă, opacă *(jaspul)* sau, mai impură, verde în pete roșii (*heliotropul*) etc. S-a format prin depunere din soluțiile hidrotermale sau prin cristalizarea opalului. Se utilizează ca piatră semiprețioasă, la confecționarea unor obiecte de artă, la fabricarea mojarelor, ca abraziv etc. Zăcăminte de c. se găsesc în Boemia, Brazilia, India, Islanda, Silezia, U.R.S.S. (Ural), S.U.A., iar în țara noastră în regiuni vulcanice : Ilba, Valea Borcutului (Maramureș), Miorcani (Suceava) etc.

CALCIFEROL, denumire comună pentru vitaminele D_2 și D_3, care iau naștere din provitamine (steroli $\Delta^{5,7}$ nesaturați), prin iradiere cu radiații ultraviolete. Astfel, din ergosterol rezultă *ergocalciferolul* (vitamina D_2) și din Δ^7 dehidrocolesterol, *colecalciferolul* (vitamina D_3). Ambele au acțiune antirahitică și constituie principalele vitamine D cu rol fiziologic în procesele de osificare corelate cu metabolismul calciului și fosforului. V. *Vitamina D.*

CALCINARE, operație de transformare a unei substanțe chimice în alta, prin încălzire în aer sau în curent de oxigen la temperaturi înalte. Un exemplu îl constituie prepararea oxizilor metalici prin :
c. *carbonaților* :

$$CaCO_3 \overset{850...900°C}{\rightleftharpoons} CaO + CO_2$$

$$FeCO_3 \overset{490...581°C}{\rightleftharpoons} FeO + CO_2$$

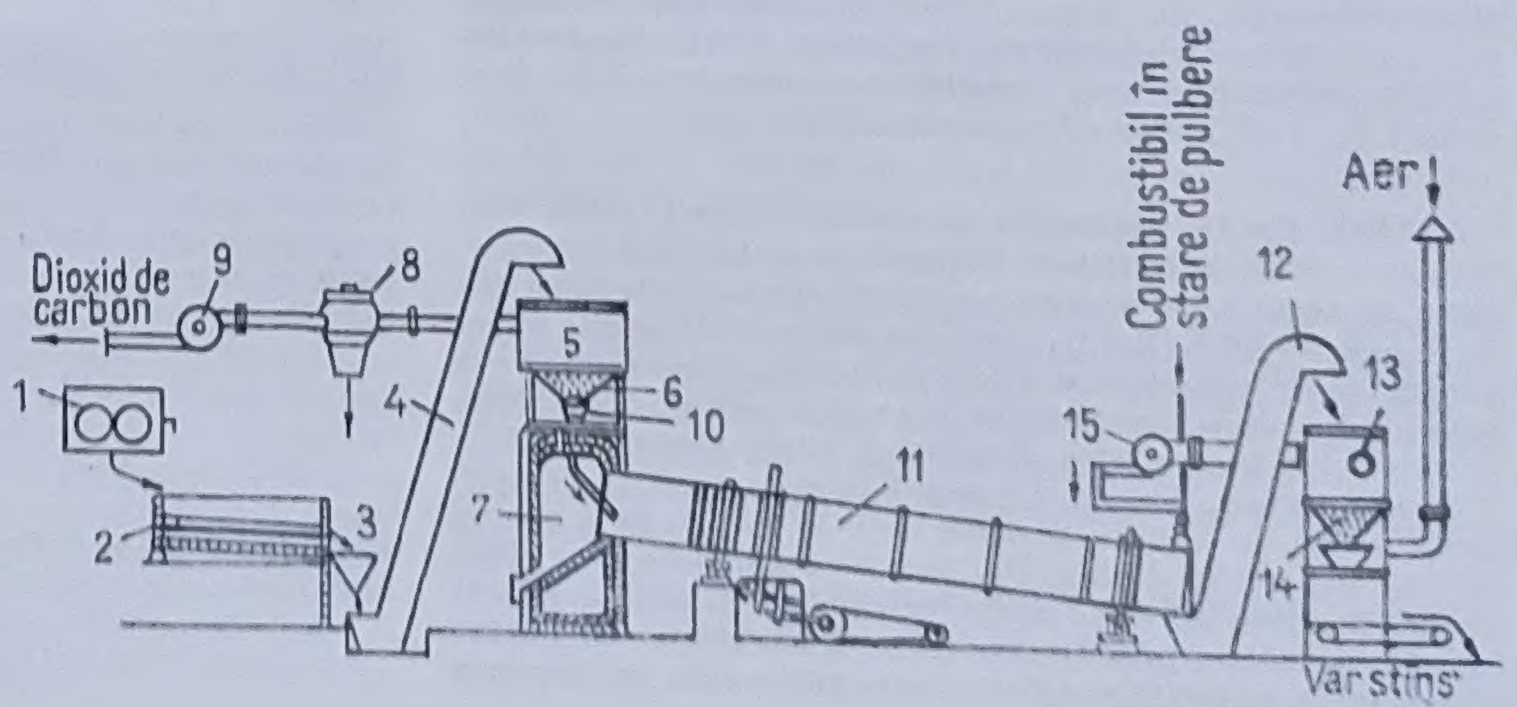


Fig. 3. Schema de fabricare a varului în cuptorul rotativ : *1* — concasor ; *2* — transportor cu bandă ; *3, 5* și *13* — silozuri ; *4* și *12* — elevatoare ; *6* și *14* — preîncălzitoare ; *7* — camere de desprăfuire ; *8* — ciclon ; *9* și *15* — exhaustoare ; *10* — alimentator cu talere ; *11* — cuptor rotativ de ardere a varului.

c. *hidroxizilor* :

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow[-2H_2O]{150°C} 2AlO(OH) \xrightarrow[-H_2O]{500°C} \gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1200°C} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{200°C} CaO + H_2O$$

c. *oxalaţilor* :

$$MgC_2O_4 \xrightarrow{700°C} MgO + CO_2 + CO$$

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{300...400°C} CaO + CO_2 + CO$$

c. *azotaţilor* :

$$2\ Ga(NO_3)_3 \xrightarrow{260°C} Ga_2O_3 + 6\ NO_2 + 3/2\ O_2$$

$$Mn(NO_3)_2 \xrightarrow{195°C} MnO_2 + 2\ NO_2$$

C. are ca scop şi arderea substanţelor organice pe care le conţine un compus chimic, în vederea determinării constituenţilor necombustibili şi nevolatili. În analiza gravimetrică, hidroxizii şi sulfurile metalelor grele, acidul silicic, acidul metastanic, unii fosfaţi de amoniu şi metale sau unele combinaţii complexe cu metalele grele se aduc la greutate constantă numai prin c. Creuzetul care conţine filtrul cu precipitat se sprijină pe un triunghi îmbrăcat cu porţelan şi se încălzeşte progresiv la flacăra unui bec de gaz. Pe măsură ce uscarea progresează, se măreşte din ce în ce flacăra becului pînă ce filtrul începe să se carbonizeze. Pentru arderea cu uşurinţă a cărbunelui din filtru, creuzetul se aşază înclinat pe triunghi, pentru a favoriza un curent de aer care să poată circula în interiorul acestuia. Din timp în timp, creuzetul se roteşte pe triunghi. La început, flacăra becului se menţine destul de mică, încălzind cu vîrful oxidant fundul creuzetului. Ulterior se măreşte complet flacăra oxidantă şi se continuă încălzirea pînă ce tot cărbunele şi filtrul s-au transformat în cenuşă. Se acoperă creuzetul cu un capac, uşor încălzit în prealabil, şi se continuă c. Temperatura şi durata c. depind de natura precipitatelor. După terminarea c., se îndepărtează flacăra, se lasă creuzetul să se răcească puţin pe triunghi şi, apoi, acoperit, se introduce într-un exicator. În industria ceramică fină, unele materii prime neplastice, cum sînt cuarţul şi feldspatul, sub formă de bulgări, se c. pentru a se uşura măcinarea lor. Prin c. cuarţului se produce o slăbire a structurii sale datorită transformărilor alotropice legate de variaţiile densităţii, respectiv a volumului său. Totodată, mineralele care impurifică cuarţul, prin oxidare, se colorează mai puternic devenind mai vizibile şi mai uşor de înlăturat prin sortare. Prin c., feldspatul se dezagregă în lamele, permiţînd înlăturarea cu uşurinţă a impurităţilor de fier care-l însoţesc.

Bibl. : Popescu, D. Haş, *Tehnologia produselor ceramice*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1964 ; Macarovici, C. Gh., *Analiza chimică cantitativă anorganică*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1979.

CALCIT, $CaCO_3$, carbonat de calciu, natural, masa mol. 100,09, cristalizat în sistem trigonal, clasa trigonal-scalenoedrică, în peste 2 000 de forme, cele mai des întîlnite fiind formele scalenoedrice (fig. 1). Unul din cele mai răspîndite minerale din scoarţa terestră, c. este transparent, incolor sau divers colorat, din cauza impurităţilor, în nuanţe cenuşii, roşii, brune şi negre ; are luciu sticlos, duritate 3, clivaj perfect, d 2,6 — 2,8, este casant. Uneori formează cristale mari şi limpezi, numite spat de Islanda. Conţine CaO 56%, CO_2 44% şi pînă la 8% impurităţi de Mg, Fe, Mn. Se recunoaşte uşor după clivaj, duritate mică (se zgîrie uşor cu acul), degajă violent dioxid de carbon prin tratare cu acid clorhidric. În flacără decrepită degajînd CO_2, colorînd-o în portocaliu. Se găseşte în

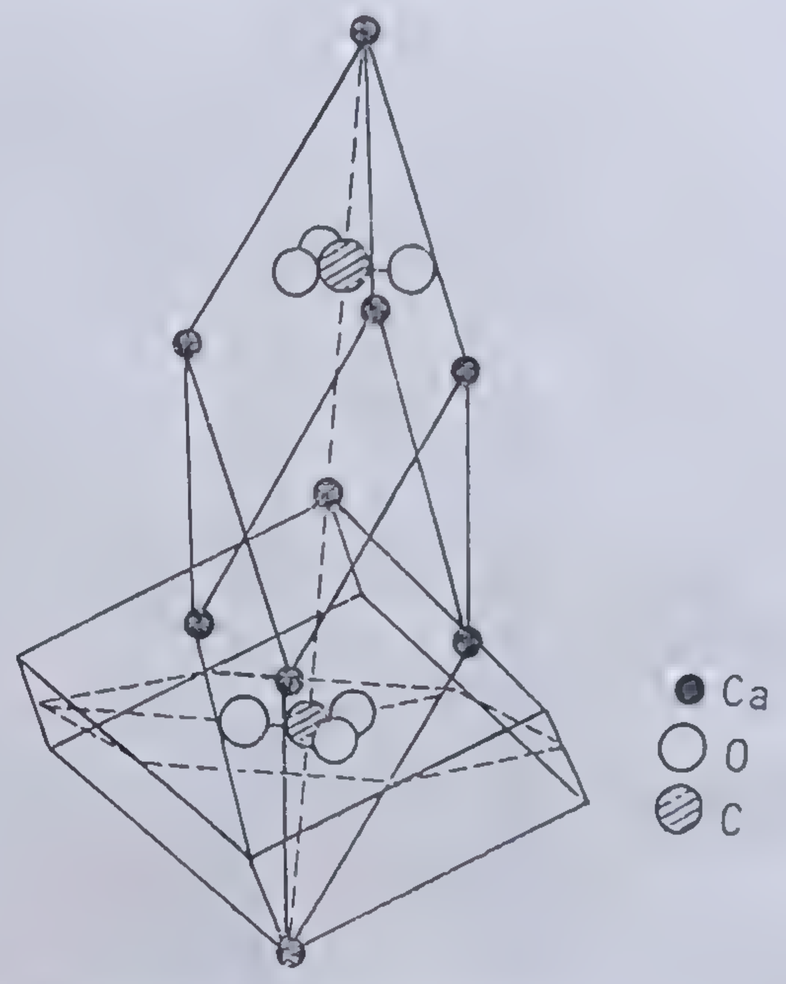


Fig. 1. Calcit cristalizat în sistem trigonal, forma scalenoedru

majoritatea filoanelor hidrotermale sub formă de cristale sau agregate macromoleculare, alcătuind aproape în întregime marmura şi calcarele sedimentare. În ţara noastră, apare, frecvent, în filoanele metalifere din Maramureş şi Munţii Apuseni. Cristale clare se găsesc la Cavnic, Brad, Ocna de Fier, Oraviţa, Cîrlova, Moldova Nouă etc. *V. Calcar.*
Spatul de Islanda este o varietate izomorfă a c., incolor şi transparent, utilizat la aparate optice de polarizaţie, nicoli de microscoape, polarimetre, colorimetre etc. Sin. *Spat de calciu.*

CALCIU, Ca, element chimic, metal, din grupa II *A*, a metalelor alcalino-pămîntoase, *Z* 20, *A* 40,08, structura stratului electronic exterior $4s^2$, starea de oxidare (II). Numele derivă de la cuvîntul latin „calc" (var). A fost descoperit în 1808 de H. Davy şi J. J. Berzelius, prin electroliza clorurii de c. topite cu catod de mercur şi distilarea în vid a amalgamului de c. Este un element foarte răspîndit, alcătuind 3,4% din învelişul exterior al pămîntului, sub forma unui amestec de şase specii izotopice stabile ^{40}Ca(96,96%), ^{42}Ca(0,64%), ^{43}Ca(0,15%), ^{44}Ca(2,07%), ^{46}Ca(0,003%), ^{48}Ca(0,185%). Pe cale artificială s-au sintetizat patru radioizotopi cu viaţă scurtă : $^{41}Ca(\beta^-(\gamma)$; $t_{1/2}$ 0,8 d), ^{45}Ca ($\beta^-(\gamma)$; $t_{1/2}$ 152 d), $^{47}Ca(\beta^-(\gamma)$; $t_{1/2}$ 5,8 d), $^{49}Ca(\beta^-(\gamma)$; $t_{1/2}$ 0,1 h). În scoarţa terestră se găseşte numai sub formă de compuşi, cei mai importanţi fiind : $CaCO_3$, sub diferite varietăţi (*calcita* (v. *Calcit*), *calcarul* (v. *Calcar*), *marmura*, *creta* etc.) ; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *gipsul* ; $Ca_5[(PO_4)_3X]$, unde X = F, Cl, *apatita* (v. *Apatită*) ; CaF_2, *fluorina* (v. *Fluorină*) şi numeroşi silicaţi, cum sînt : $Ca_3(Si_3O_9)$, *wollastonitul*, $Ca(Al_2Si_2O_8)$, *anortitul*, *zeoliţii* etc.

Obţinere. C. metalic se obţine prin electroliza clorurii topite. În ultimul timp se utilizează electroliza soluţiilor concentrate de săruri de c. cu catod de mercur, amalgamul format descompunîndu-se prin distilarea mercurului. Alte procedee industriale se bazează pe reducerea clorurii de c. cu aluminiu (*metoda Hackspill*) sau a iodurii de c. cu sodiu metalic :

$$3\ CaCl_2 + 2\ Al \rightarrow 3\ Ca + 2\ AlCl_3$$

$$CaI_2 + 2\ Na \rightarrow Ca + 2\ NaI$$

Rezultate bune se obţin prin reducerea oxidului de c. cu carbură de c. :

$$2\ CaO + CaC_2 \rightarrow 3\ Ca + 2\ CO$$

în mici cantități, c. pur se obține prin descompunerea termică a unor compuși, cum sînt azida sau hidrura de c.:

$$Ca(N_3)_2 \rightarrow Ca + 3\ N_2$$

$$CaH_2 \rightleftharpoons Ca + H_2$$

Purificarea se face prin distilarea c. metalic la 850 ... 900 °C în vid.

Întrebuințări. C. metalic se utilizează, în principal, ca agent puternic reducător în metalotermie la obținerea cromului, zirconiului, toriului și uraniului. Deoarece în mici cantități mărește duritatea plumbului și rezistența acestuia la uzură, se utilizează la fabricarea aliajelor de Pb cu 3% Ca, foarte apreciate ca metal antifricțiune, pentru lagăre. C. metalic se mai utilizează la desulfurarea produselor petrolifere, la fixarea azotului, la separarea și purificarea gazelor rare, în special a argonului, la obținerea vidului înaintat și la îndepărtarea resturilor de apă din solvenții organici. În chimia organică se folosește ca agent reducător și deshidratant.

Proprietăți fizice. Metal alb-argintiu în stare pură, c. se acoperă în aer cu un strat de oxid și de azotură de c., căpătînd o culoare galben-închisă; pentru a rămîne strălucitor se păstrează sub petrol. Cristalizează în rețea cubică cu fețe centrate; este un metal ușor, *d* 1,54, moale (se poate tăia cu cuțitul), duritatea 2,3 pe scara Mohs, fiind totuși mai dur decît sodiul, plumbul și staniul. La temperaturi cuprinse între 200 și 400 °C se presează bine și poate fi laminat în foi; destul de tenace și trefilabil, sublimează în vid, începînd cu temperatura de 400°C; are p.t. 845°C și p.f. 1384 °C; are conductibilitatea termică 0,31, conductibilitatea electrică 21,8, susceptibilitatea magnetică $+ 1{,}10 \cdot 10^{-6}$, tensiunea de ionizare 6,11 eV (treapta I), respectiv 11,87 (treapta a II-a); este un element puternic electropozitiv cu potențialul de electrod — 2,87 V. Formează aliaje cu numeroase metale: la roșu, este solubil în sodiu, iar prin răcire dă un eutectic cu p.t. 700°C. Nu este solubil notabil în potasiu. Cu magneziul formează aliaje casante, atacate de apă. Cele mai importante sînt aliajele c. cu plumbul, mai dure decît plumbul, în care sînt prezenți compuși de tipul: $PbCa_2$, $PbCa$, Pb_3Ca, Pb_3Ca_2. Formează aliaje cu zincul, cadmiul, aluminiul și staniul, fiind identificați compușii: $Zn_{10}Ca$, Zn_4Ca, Zn_3Ca_2, $ZnCa_4$, Cd_3Ca, Al_3Ca, Sn_3Ca. Aliajele Ca—Zn sînt, în general, foarte casante și friabile. Cele bogate în c. se dezagregă în aer și în apă. Cuprul și argintul dau aliaje cu c. în care s-au identificat compușii: Cu_4Ca, Ag_4Ca, Ag_2Ca, $AgCa$, $AgCa_2$. La temperatura ordinară se dizolvă încet în mercur, iar la 340°C cu violență, formînd un amalgam cu 3% Ca, care poate ajunge pînă la 10% Ca prin distilarea mercurului în vid. Amalgamul de c. se oxidează în aer umed și descompune lent apa; are acțiune reducătoare comparabilă cu a amalgamului de sodiu. C. și compușii săi colorează în roșu-cărămiziu flacăra incoloră a becurilor de gaz. Se dizolvă în amoniac lichid și depune o hexaamminā de tipul $[Ca(NH_3)_6]^{2+}$, de culoare galben-aurie, după evaporarea amoniacului.

Proprietăți chimice. C. se combină la cald cu hidrogenul formînd dihidrura de c., CaH_2. La temperatura ambiantă, este atacat cu incandescență de fluor, la 400°C de clor, iar la roșu de bromul lichid și de vaporii de iod, formînd dihalogenurile corespunzătoare. Începînd de la 300°C, fixează azotul dînd azotura, Ca_3N_2. În aer umed, c. se acoperă cu un strat de hidroxid. Ușor încălzit arde în aer, iar la roșu se transformă în amestec de $CaO + Ca_3N_2$. Se combină cu sulful, la ~400°C, și cu seleniul și telurul, la roșu. Arde în vapori de fosfor și se combină, la cald, cu arsenul și stibiul. La roșu-închis se combină cu bismutul formînd un aliaj; cu negrul de fum, formează carbură, CaC_2, iar cu siliciul cristalizat silicură. Încălzit în amoniac gazos, se transformă în amidură, $Ca(NH_2)_2$, în amestec cu CaH_2. Catalizează hidrogenarea acetilenei și etenei, iar, la roșu, descompune acetilena, etena și metanul. Reacționează cu fluorura de carbon cu incandescență, la 600 ... 700°C, formînd carbon, fluoruri și carburi de c. Reduce cu incandescență, tribromura de bor, iar la roșu reduce fluorurile și clorurile de potasiu și sodiu cu formarea metalului alcalin corespunzător. Nu atacă iodurile de sodiu și potasiu. C. reduce clorurile de rubidiu și cesiu la temperaturi de la 400 ... ...500°C, în vid, cu separarea metalelor alcaline respective. Încălzit în amestec cu clorură de litiu formează un aliaj Li — — Ca, iar cu clorurile de bariu și stronțiu aliaje care se oxidează repede în aer. La roșu-închis, reduce, în vid, clorurile de plumb și argint cu formare de aliaje, iar clorurile de fier (III) și crom (III) cu eliberare de metal. Acționează asupra criolitei, la roșu, cu obținerea aluminiului metalic. C. descompune apa, la rece, cu formarea de hidroxid de c. și degajare de hidrogen. (Reacția este mai rapidă cu c. fin divizat (electrolitic) sau la cald). Descompune rapid apa oxigenată. Cu gazele sulfuroase nu reacționează decît la temperaturi peste 250°C. La roșu, descompune NO_2 și P_4O_{10}, cu explozie. Reduce B_2O_3 la roșu, rezultînd un amestec de borură și bor; reduce SiO_2 cu degajare mare de căldură, formînd siliciură de c. în amestec cu siliciu elementar. C. topit atacă sticla, porțelanul și silicații naturali. Oxizii de carbon (CO și CO_2) sînt reduși de c., la roșu, pînă la carbon. Spre deosebire de oxizii de sodiu și potasiu, care se reduc cu explozie, oxidul de magneziu nu este redus. C. reduce oxizii de litiu, vanadiu, titan și uraniu, la 800°C, la metalul respectiv. Acidul azotic fumans nu atacă decît lent c. pur. Reacția evoluează rapid în prezență de mici cantități de apă. Acidul sulfuric fumans este redus la dioxid de sulf, iar acizii clorhidric și acetic atacă c. violent cu degajare de hidrogen.

Proprietăți fiziologice. C. este un constituent principal al organismului uman (2 g%), majoritatea (98 %) fiind depozitat în țesutul osos, în schelet. El se mai găsește în lichidul extracelular, în mușchi, în rinichi și în plasmă. În organism are rol plastic, fiind un component al oaselor, și un rol dinamic, prin participarea sub formă de ioni de Ca^{2+} la numeroase mecanisme vitale, ca: menținera integrității funcționale a sistemului nervos central și periferic, a membranei celulare, unde se află în antagonism cu ionii de Na^+ și K^+, la coagularea sîngelui, menținerea stării coloidale a proteinelor și cofactor al unor enzime. Scăderea conținutului de c. ionizat în lichidul extracelular conduce la tulburarea funcției cardiace. C. formează o parte indispensabilă a alimentației noastre. Din cele cca 600 — 1 000 mg c. consumat zilnic prin aport alimentar, numai 200 — 300 mg sînt absorbite la nivelul intestinului subțire. Cele mai importante surse de c. sînt: laptele, cașul și pîinea. Majoritatea c. se elimină prin fecale (60 — 80%), prin rinichi (20 — 40%) și prin transpirație. Clorura și sulfatul de c. au acțiune antiseptică, iar sulfura de c. se folosește ca depilator. Derivații halogenați ai c. sînt toxici pentru plante în opoziție cu fosfații, oxidul, azotatul, sulfatul și cianamida de c., care se folosesc ca îngrășăminte.

Dozarea c. Gravimetric, c. se poate determina ca oxid, rezultat prin descompunerea carbonatului sau oxalatului precipitat, ca sulfat de c., prin evaporarea compușilor săi cu acid sulfuric, sau sub formă de carbonat de c., prin precipitarea ionilor de Ca^{2+} cu carbonat de amoniu în mediu neutru sau slab amoniacal. Se poate precipita și cîntări ca oxalat de c., prin tratare cu oxalat de amoniu în prezență de NH_4Cl. Volumetric, se precipită cu acid oxalic în exces, ca oxalat de c., iar excesul de acid oxalic, după filtrare, se tratează cu permanganat de potasiu.

Principalele combinații ale c.

Dihidrura de c., CaH_2, masa mol. 42,10, pulbere cristalină, albă-cenușie, *d* 1,7, p.t. 814 °C, extrem de reactivă, descompune apa și alcoolul cu degajare de hidrogen; încălzită în aer se aprinde. La cald reacționează cu: halogenii, sulful, fosforul, azotul, monoxidul de carbon, dioxidul de sulf etc. Are caracter reducător. Se obține prin sinteză directă din elemente, la 400°C.

Oxidul de c., CaO, masa mol. 56,08, pulbere albă, amorfă, *d* 3,16. Încălzit în flacără oxihidrică, oxidul de c. emite o lumină foarte strălucitoare (*lumina lui Drumond*). Se topește la 2576°C

și separă cristale cubice incolore de CaO cu *d* 3,37. La rece reacționează cu fluorul, la 300°C cu clorul, iar la temperaturi ridicate reacționează cu : sulful, fosforul, arsenul, carbonul, siliciul, borul. La cald este redus de magneziu, aluminiu sau metale alcaline. Reacționează energic cu apa la temperatura obișnuită. Se obține prin descompunerea termică a carbonatului de **c.** și se întrebuințează pe scară largă în ind. metalurgică (material refractar, fondant), în ind. sticlei, la obținerea varului, sodei, carbidului, în ind. zahărului, în tăbăcărie etc. Sin. *var nestins*.

Hidroxidul de **c.**, $Ca(OH)_2$, masa mol. 74,10, pulbere albă, amorfă a cărei solubilitate scade cu creșterea temperaturii. Prin evaporarea soluțiilor separă cristale hexagonale cu rețea stratificată de tip brucit, fiind mai puțin reactiv ca cel amorf, *d* 2,34. Industrial, se obține prin reacția oxidului de **c.** (varul nestins) cu apa :

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Se utilizează pe scară largă la prepararea mortarului, în ind. zahărului, la caustificarea sodei, la prepararea clorurii de var, în tăbăcărie și ca neutralizant în numeroase operații din industrie fiind cea mai ieftină bază. Sin. *lapte de var* ; *var stins*.

Sulfura de **c.**, CaS, masa mol. 72,14, cristalizează în rețele cubice, incolore, *d* 2,18 ; puțin solubilă în apă rece, la cald se descompune în hidroxid de **c.** și H_2S. Industrial, se prepară prin reducerea sulfatului de **c.** cu cărbune la 900°C :

$$CaSO_4 + 3\,C \rightarrow CaS + CO_2 + 2\,CO$$

Se utilizează ca depilator în tăbăcărie și cosmetică.

Carbura de **c.** v. *Carbură de calciu*.

Fluorura de **c.**, CaF_2, masa mol. 78,08, cristalizează în rețele cubice de tip fluorină (v. *Fluorină*), incolore, *d* 3,18, p.t. 1418°C, p.f. 2500 °C, greu solubilă în apă și acizi tari diluați. Se dizolvă în acid sulfuric concentrat, la cald, cu formare de acid fluorhidric. Este hidrolizată de vapori de apă la 900°C :

$$CaF_2 + H_2O \rightarrow CaO + 2\,HF$$

Se găsește în natură incoloră și transparentă, de obicei colorată în galben, verde, albastru, violet. Se prepară prin acțiunea ionilor de fluor asupra sărurilor de **c.**. Fiind una dintre puținele substanțe care nu este atacată de uraniul topit, se utilizează la confecționarea creuzetelor pentru obținerea uraniului metalic. Se mai utilizează în metalurgie, ca fondant în ind. chimică la obținerea acidului fluorhidric și în ind. ceramică la obținerea emailurilor și smalțurilor. Varietățile incolore se folosesc în optică. Sin. *fluorină* ; *fluorită*.

Clorura de **c.**, $CaCl_2$, masa mol. 110,99, masă albă, poroasă, foarte higroscopică, *d* 2,15, p. t. 782°C, p. f. 1600°C, solubilă în apă cu degajare mare de căldură din cauza hidratării. Formează ușor soluții suprasaturate. Hexahidratul de **c.**, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, masa mol. 219,09, prisme hexagonale ; incolor, delicvescent, *d* 1,65. Prin amestecare cu zăpadă în raport 1 : 44 : 1 atinge o temperatură de — 45,9°C, fapt pentru care se întrebuințează în amestecuri refrigerente. Industrial, clorura de **c.** se obține ca produs secundar sau ca deșeu în multe procese industriale, îndeosebi la fabricarea carbonatului de sodiu prin procedeul Solvay. Anhidră se obține prin încălzirea hexahidratului la 260°C. Clorura de **c.** anhidră, datorită higroscopicității, se utilizează ca agent de uscare a gazelor, cu excepția amoniacului și a unor lichide organice (eter, benzen), cu care nu formează produși de adiție. Soluțiile sale se folosesc în industria frigorifică, ca material ignifug pentru impregnarea lemnului și a țesăturilor, drept catalizator în anumite sinteze organice etc.

Bromura de **c.**, $CaBr_2 \cdot 6H_2O$, masa mol. 308,01, cristale hexagonale, incolore, p.t. 38,2°C. Anhidră, se prezintă ca o masă albă, foarte higroscopică, izomorfă cu $CaCl_2$; începe să se descompună sub 760°C.

Iodura de **c.**, CaI_2, masa mol. 293,92, plăci galbene cu rețea stratificată, izomorfă cu MgI_2, p. t. 575°C, p. f. 718°C, *d* 3,96. Din soluție apoasă separă hexahidratul $CaI_2 \cdot 6H_2O$, prisme hexagonale.

Carbonatul de **c.** v. *Calcit* ; *Calcar*.

Sulfatul de **c.** v. *Gips*.

Fosfații de **c.** v. *Fosfați*.

Azotatul de **c.** v. *Azotați*.

Compuși coordinativi de **c.** În soluție apoasă ionii de Ca^{2+} formează chelați, cum este acetilacetonatul de **c.** greu solubil, (fig.1), compusul cu acidul 7-iodo-8-hidroxichinolin-5-sulfonic

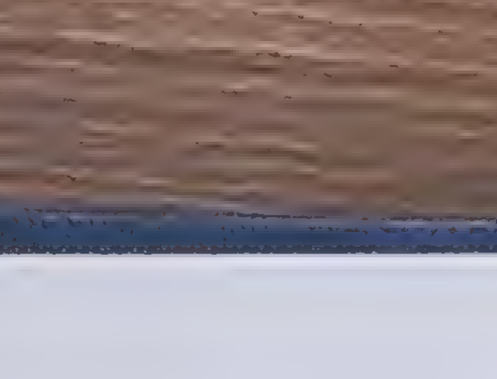


Fig. 1. Structura acetilacetonatului de calciu.

de culoare portocalie (fig.2), sau cu acidul etilendiamintetraacetic $[Ca(edta)]^{2-}$ în mediu alcalin. Această reacție prezintă importanță pentru îndepărtarea ionilor de Ca^{2+} din apă prin complexare și servește și la determinarea volumetrică a **c.** În

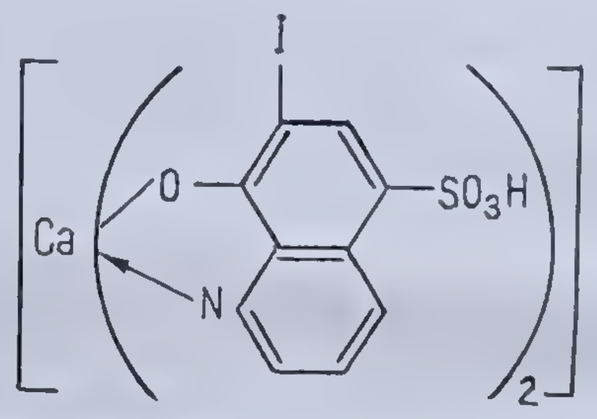


Fig. 2. Structura chelatului de calciu cu acidul 7-iodo-8-hidroxichinolin-5-sulfonic.

numeroase combinații, **c.** manifestă preferință pentru numărul de coordinare 8. De exemplu, în $Ca(NH_3)_8$, în chelatul cu dipiridil $[Ca(dipy)_4]$, în malatul de **c.** dihidratat $CaC_4H_4O_5 \cdot 2H_2O$ etc. **C.** formează cu diamino-hexaeterii diciclici *criptați*, în care **c.** se include octacoordinat în formă de prismă trigonală cu șase atomi de oxigen eterici și doi atomi de azot pe normalele fețelor trigonale ale prismei (fig. 3).

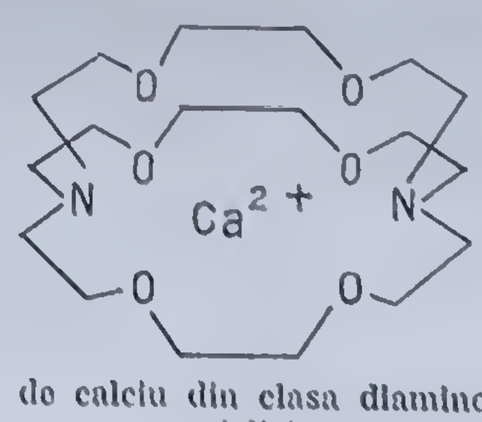


Fig. 3. Criptat de calciu din clasa diaminohexaeterilor diciclici.

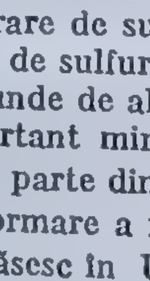
Bibl. : Drăgulescu, C., Petrovici, Em., *Chimie structurală modernă. Chimia coordinației* s, Ed. Academiei R. S. România, București, 1977 ; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1970 ; Grecu, I., Neamțu, M., Enescu, L., *Implicații biologice și medicale ale chimiei anorganice*, Ed. Junimea, Iași, 1982.

CALCOPIRITĂ, $CuFeS_2$, sulfură de cupru şi fier naturală; cristalizează în sistemul tetragonal, clasa tetragonal-scalenoedrică, culoare galbenă de alamă cu reflexe galben-închis sau cu irizaţii, urma neagră cu nuanţă verzuie, opacă, luciu metalic puternic, duritate 3 — 4, destul de casantă, *d* 4,1 — 4,3, clivaj imperfect, spărtură concoidală. Conţine 34,57% Cu, 30,54% Fe şi 34,9% S, uneori şi mici cantităţi de argint, aur etc. Se întîlneşte de obicei în mase compacte şi sub formă de granule diseminate. Uşor fuzibilă în flacăra suflătorului; pe cărbune decrepită, se topeşte şi dă o sferulă magnetică cenuşie şi casantă. Încălzită în amestec cu carbonat de sodiu, pe cărbune, dă o granulă de cupru. Perla de borax este verde. Colorează flacăra în verde albastru. Se descompune termic prin încălzire în tub închis, sublimînd sulful. Tratată cu acid azotic se descompune cu separare de sulf. Este foarte răspîndită în zăcămintele tipice hidrotermale, filoniene şi metasomatice în asociaţie cu piritampirotina, blenda, galena, tetraedrita, cuarţul, calcitul, baritina, etc. Zăcăminte importante de c. se găsesc în S.U.A., Mexic, Japonia, Spania, Portugalia etc., în ţara noastră se întîlneşte la Baia Mare, Baia Borşa, Fundul Moldovei, Rodna Veche, Bălan, Baia de Aramă, Altîn-Tepe etc. Sin. *Pirită cupriferă*.

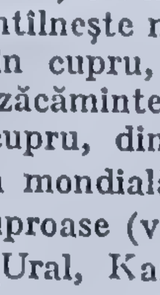
CALCOZINĂ, Cu_2S, sulfură de cupru (I) naturală, masa mol. 159,14; cristalizează în sistemul rombic, clasa rombobipiramidală, uneori pseudocubică, cristale sub formă de foiţe groase sau de prisme scurte; culoare cenuşie de plumb, urmă albastră, duritate 2 — 3, puţin maleabilă, clivaj imperfect, *d* 5,5 — 5,8, p. t. 1100°C, bună conducătoare de electricitate. Conţine 79,8% Cu şi 20,2% S şi de obicei, argint. Uneori mai conţine fier, cobalt, nichel, arsen şi aur. Se întîlneşte, de obicei, sub formă de mase compacte fin granulare, sub formă de incluziuni, în pseudomorfoze cu bornit, calcopirită uneori blendă, galenă, covelină, pirită etc. Se topeşte colorînd flacăra în albastru, iar la încălzire, pe cărbune, cu carbonat de sodiu se reduce lăsînd o perlă de cupru. Se dizolvă în acizi minerali, cel mai uşor în acid azotic cu separare de sulf. C. se întîlneşte mai rar în filoane hidrotermale de sulfuri bogate în cupru, dar, mai ales, în zonele profunde de alteraţie a zăcămintelor cuprifere. Este cel mai important minereu de cupru, din care se extrage cea mai mare parte din producţia mondială de cupru, prin procedeul de formare a matelor cuproase (v. *Cupru*). Zăcăminte de c. se găsesc în U.R.S.S. (Ural, Kazahstan, Taşkent), S.U.A. (Montana), Spania, sud-vestul Africii; în ţara noastră se exploatează la Altîn-Tepe (Dobrogea), Săcărîmb (Munţii Apuseni), Cavnic (Maramureş), Moldova Nouă etc.

CALICENĂ, denumire atribuită de H. Prinzbach (1964) ciclopropenilidenciclopentadienei **1**, datorită formei de cupă (lat. *calix* = cupă), pe care o prezintă molecula acesteia. C. face parte din aceeaşi clasă de hidrocarburi ca şi fulvalena, **2**, sesevifulvalena, **3**, şi heptafulvalena, **4**.

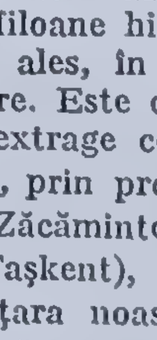
Stabilitate. Calcule efectuate de J. D. Roberts, A. Streitwieser şi C. M. Regan încă din 1952 au indicat marea stabilitate a c. în comparaţie cu compuşii **2**—**4**. Astfel, energia de delocalizare per electron π, calculată pentru **2** şi **4** este



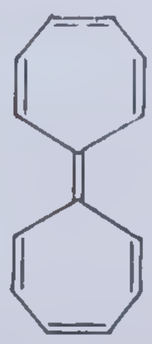
1



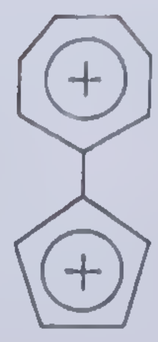
1a



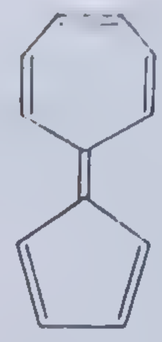
2



3



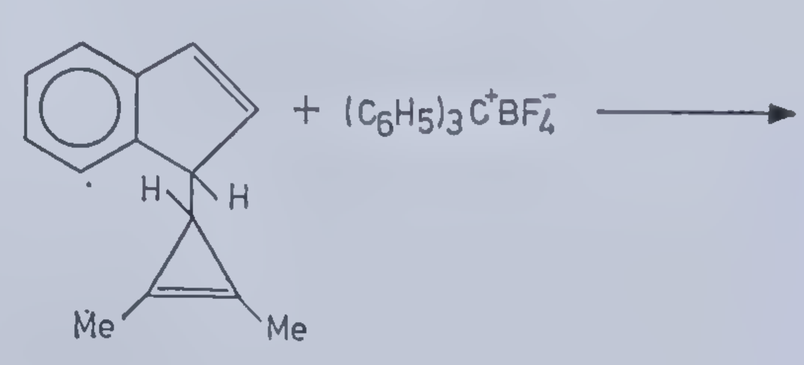
3a



4

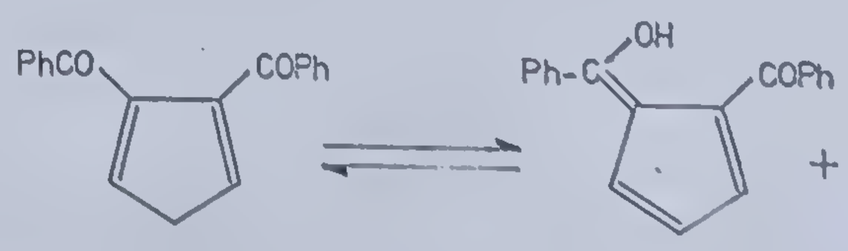
de 0,28 β, pentru **3**, 0,33 β (identică cu cea a benzenului), iar pentru **1** de 0,37 β. Valorile mai mari pentru **1** şi **3** indică pentru aceste hidrocarburi un caracter aromatic, aşa cum rezultă din formulele **1a** şi **3a**.

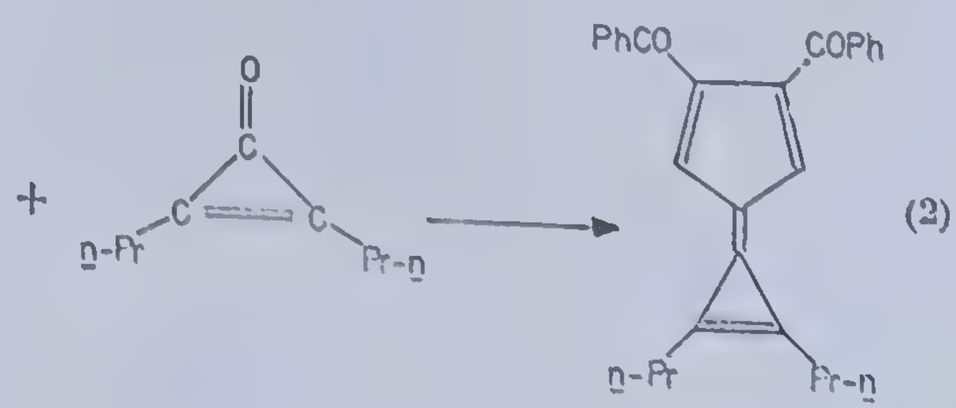
Sinteze. C. ca atare nu a fost obţinută încă. Se cunosc însă numeroase sinteze ale derivaţilor de c. O primă categorie de metode implică o extragere de ion din hidrură dintr-o ciclopropenilciclopentadienă sau dintr-un ciclopropeniliden cu formarea unui cation ciclopropenilic. Tratarea acestuia cu o bază dă derivatul de c. (H. Prinzbach):



(1)

O altă categorie de metode implică tratarea unor ciclopentene sau a unor indeni substituiţi potrivit cu ciclopropenone stabile, cum ar fi di-*n*-propilciclopropenona **8** (A. S. Kende şi P. T. Izzo).





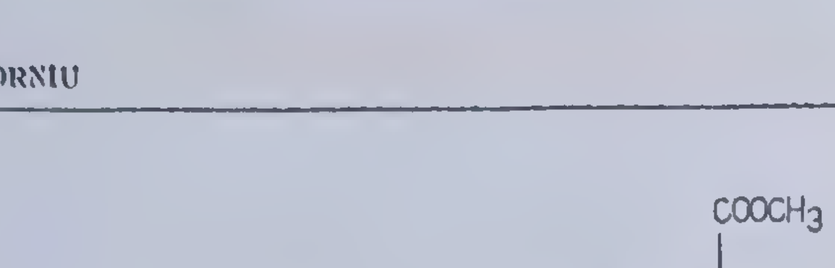
(2)

8 **9**

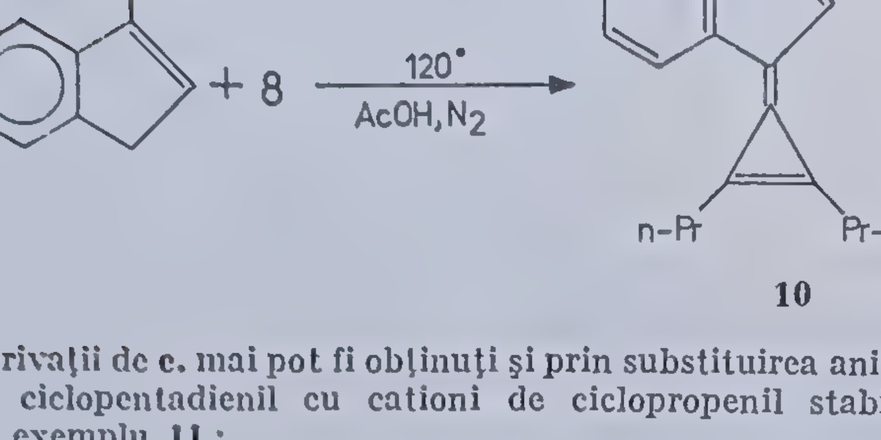
(3)

10

Derivații de **c.** mai pot fi obținuți și prin substituirea anionului de ciclopentadienil cu cationi de ciclopropenil stabili, ca de exemplu **11**:



11

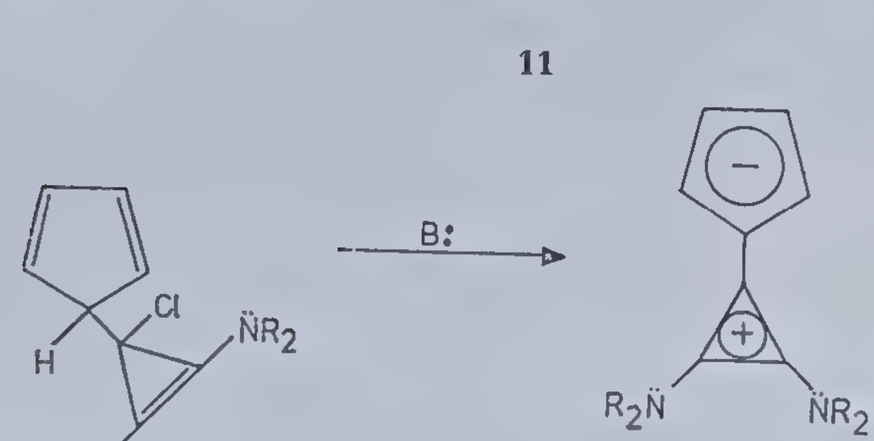


(4)

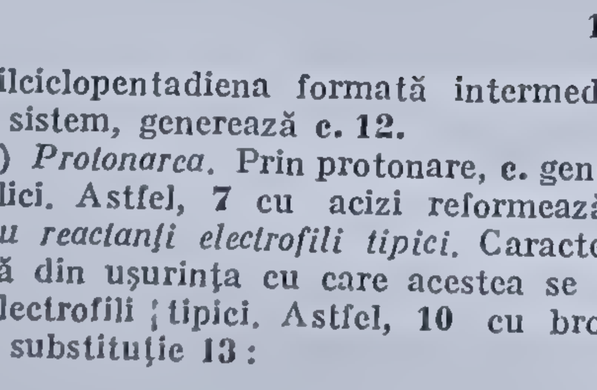
12

Ciclopropenilciclopentadiena formată intermediar, cu baza prezentă în sistem, generează **c. 12.**

Reacții. a) Protonarea. Prin protonare, **c.** generează cationi ciclopropenilici. Astfel, **7** cu acizi reformează cationul **6**. *b) Reacții cu reactanți electrofili tipici.* Caracterul aromatic al **c.** rezultă din ușurința cu care acestea se substituie cu reactanți electrofili tipici. Astfel, **10** cu brom formează produsul de substituție **13**:



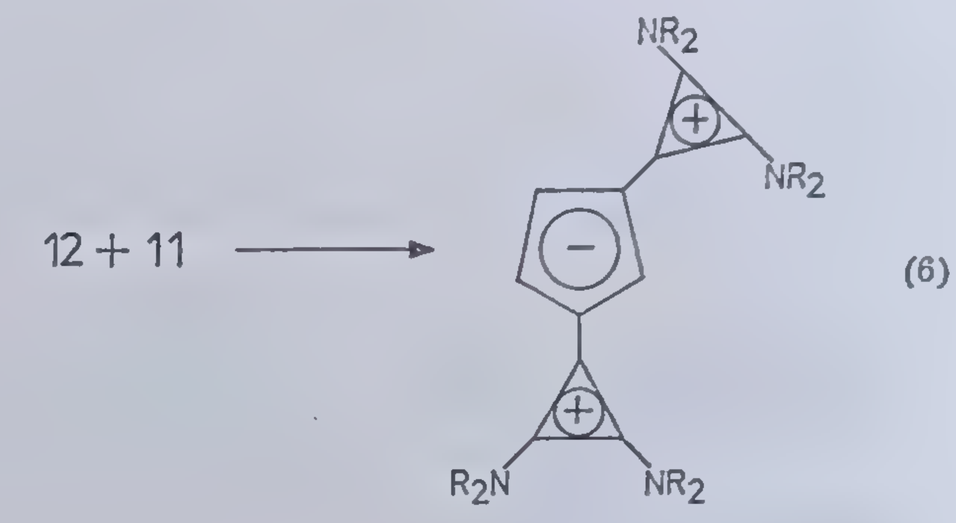
13



(5)

14

Ca și compusul **7**, bromoderivatul obținut se poate ușor protona la cationul **14. C.** reacționează și cu cationi organici stabili (care nu se distrug în mediu bazic în care **c.** se formează) pentru a da produși de substituție. Un exemplu îl constituie formarea lui **15**, în cursul formării **c. 12**:



(6)

15

C. cunoscute confirmă astfel teoria lui Hückel a stării aromatice.

CALIFORNIU, Cf, element chimic radioactiv artificial, metal din grupa actinoidelor, *Z* 98, *A* 251, structura stratului electronic exterior $5f^{10}6d^07s^2$, stări de oxidare 3+, 4+. A fost obținut (1950) prin sinteză nucleară de S. G. Thompson și colab. și a primit numele Universității California (Berkeley) — S.U.A., în laboratoarele căreia a fost descoperit. Se cunosc 16 radioizotopi ai **c.** cu *A* 240—255, cel mai stabil fiind ^{251}Cf($t_{1/2}$ — 900 a).

Obținere. S. G. Thompson, A. Ghiorso și G. Th. Seaborg au obținut **c.** prin bombardarea ^{242}Cm cu helioni de 35 MeV, în ciclotron:

$$^{242}_{96}Cm + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{245}_{98}Cf + {}^{1}_{0}n.$$

Izotopul ^{251}Cf se obține în cantități de ordinul gramelor prin iradierea îndelungată a cîtorva kg de ^{239}Pu în reactorul nuclear, cu un flux de 10^{15} $n/cm^2 \cdot s$; au loc următoarele reacții de captură succesivă neutronică:

$$^{239}Pu(n, \gamma)^{240}Pu(n, \gamma)\ldots^{243}Pu \xrightarrow{\beta^-} {}^{243}Am(n, \gamma)^{244}Am \xrightarrow{\beta^-}$$

$$\xrightarrow{\beta^-} {}^{244}Cm(n, \gamma)\ldots^{249}Cm \xrightarrow{\beta^-} {}^{249}Bk(n, \gamma)^{250}Bk \xrightarrow{\beta^-}$$

$$\xrightarrow{\beta^-} {}^{250}Cf(n, \gamma)^{251}Cf$$

Dacă se iradiază ^{238}U cu ioni grei se obține:

$$^{238}_{92}U + {}^{12}_{6}C \rightarrow {}^{246}_{98}Cf + 4\,{}^{1}_{0}n.$$

În explozilie termonucleare, rezultă izotopi ai **c.** cu masele atomice 240—255. În practică, **c.** trebuie separat de uraniu, plutoniu, americiu, curiu și de produșii de fisiune. Dintre metodele de separare se folosește extracția cu solvenți organici și metoda schimbătorilor de ioni. În acest scop, ținta iradiată se dizolvă în acid azotic 6 *M* și se adaugă LaF_3, ca antrenor al **c.** Se precipită $La(OH)_3$, care antrenează curiul și o parte din produșii de fisiune. Hidroxidul se dizolvă în acid percloric, iar soluția obținută se trece pe cationit Dowex-50 în forma amoniu. Prin eluare cu citrat de amoniu la *p*H 3,5 și 87°C, **c.** se separă primul, **C.** eluează înaintea berkeliului și în cazul eluării cu lactat sau α-hidroxi-izobutirat. Cu ajutorul tributilfosfatului 1%, **c.** se extrage din soluția de acid clorhidric, cînd coeficientul de repartiție Cf/Cm = 12,4. Valoarea coefi-

cientului ajunge la 400 la extracția cu acid fenil-fosforic, 1,0 *M*, din soluția de acid clorhidric concentrat, fiind cuprins între 5—100 la extracțiile cu acizi mono- și dialchil-fosforici, în mediu de acid clorhidric concentrat. Cei mai buni extractori s-au dovedit a fi acidul bis(2-etil-hexil)fosforic și acidul 2-etil-hexil-fenil-fosforic; Cf/Cm = 100. Americiul, curiul, californiul și einsteiniul se extrag din soluții de acid percloric 0,1 *M* cu acid dibutil-fosforic în dibutil-eter. Extracțiile cu amine terțiare din soluții de clorură de litiu se fac în ordinea:

$$Cf > Fm > Es > Bk > Am > Cm > \text{lantanoide},$$

iar coeficientul de repartiție este > 100.

Proprietăți fizice și chimice. **C.** este un element relativ volatil, care se poate separa de uraniul iradiat prin încălzire, la 1200°C, în vid. Formează ușor amalgame, prin tratarea soluțiilor citrice de **c.** cu amalgam de litiu, proprietate ce este utilizată la separarea lui de restul actinoidelor (Pu, Am, Cm). Izotopii de **c.** fisionează spontan, în particular ^{252}Cf emițînd în medie 3,86 *n* pentru fiecare act de fisiune. Prin aceasta ^{252}Cf se constituie ca o importantă sursă de neutroni care emite $3 \cdot 10^9 n/mg \cdot s$. **C.** este solubil în acizi minerali și poate fi antrenat de fluorura sau hidroxidul de lantan, precum și de oxalații insolubili. Prin tratare cu β-dicetone formează chelați. Din soluție alcoolică de acid clorhidric 7 *M*, poate fi redus de la starea de oxidare (III) la (II) cu ajutorul magneziului și antrenare cu $SnCl_2$.

Compuși chimici. Prin precipitare cu NH_4OH se obține hidroxidul de **c.**, $Cf(OH)_3$, un produs gelatinos, iar prin arderea la 1200°C, unei rășini cationice, conținînd **c.** (III) și tratată, apoi, cu hidrogen, la 600°C, se obține oxidul de **c.**, Cf_2O_3. Se cunoaște și un dioxid de **c.**, CfO_2, obținut prin calcinarea hidroxidului sau a unui alt compus de **c.** (III). **C.** formează trihalogenuri: CfX_3, unde X = F, Cl, Br, I. Acestea se obțin tratînd Cf_2O_3 cu hidracidul corespunzător, la cald. Oxidînd CfF_3 cu F_2 la 500°C, se obține CfF_4 cristale monoclinice. **C.**, incluzînd ^{252}Cf, este utilizat ca sursă internă de neutroni, datorită dezintegrării prin fisiune spontană, în analize de activare sau pentru pornirea reactoarelor nucleare. În prezent, **c.** este cel mai scump dintre elementele transuraniene (1g Cf = 10 milioane dolari). V. și *Actinoide*.

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia elementelor radioactive*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971; Müller, W., Lindner, R., (eds.) *Transplutonium Elements*, North-Holland, Amsterdam, 1976; Bunuș, F., *Actinidele și aplicațiile lor*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1981.

CALOMEL v. MERCUR.

CALORIE (cal), cantitatea de căldură necesară creșterii cu un grad a temperaturii unui gram de apă pură de la 14,5 la 15,5°C, printr-o încălzire izobară (1 atm). Nu face parte din Sistemul Internațional de Unități, fiind preferabil să se utilizeze în locul caloriei, joule-ul (J). Au fost utilizate mai multe corelații calorie—joule:

a) caloria „la 15°C": 1 cal_{15} = 4,1855 J (valoare adoptată în 1950 de Comitetul Internațional, CIPM);
b) caloria internațională (IT): 1 cal_{IT} = 4,1868 J (valoare introdusă în 1956 de „Conferința Internațională asupra proprietăților vaporilor" (Londra);
c) caloria „termochimică": 1 cal_{th} = 4,184 J.

Bibl.: *Sistemul Internațional de Unități* (trad. din l. franceză) după ediția a patra a lucrării elaborate de Biroul Internațional de Măsuri și Greutăți, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.

CALORIMETRIE v. TERMOCHIMIE.

CAMERĂ FIERBINTE, incintă specială, etanșă, destinată lucrărilor cu surse radioactive de intensitate medie și înaltă, care asigură protecția personalului contra radiațiilor. **C.f.** sînt dotate cu instrumente și aparate de măsură a radiațiilor nucleare și de manipulare de la distanță a surselor radioactive, astfel ca să permită procesarea materialelor radioactive conform tehnologiilor prescrise. **C.f.** este de asemenea dotată cu surse de energie electrică, apă, aer comprimat, instalații de ventilație și filtrare a gazelor radioactive (a aerosolilor radioactivi). Din punct de vedere al construcției, **c.f.** se deosebește de o incintă obișnuită de lucru cu radioizotopi prin aceea că este o construcție solidă cu pereți din beton greu (din barită), căptușiți în interior cu tablă de oțel inox, iar în exterior cu cărămizi de plumb, astfel ca radiațiile nucleare, în special radiațiile gamma ale surselor radioactive din interiorul **c.f.**, să fie absorbite total în acești pereți. De asemenea, **c.f.** sînt dotate cu „mîini" mecanice, numite *manipulatori mecanici*, cu care se pot efectua operațiile radiochimice, se pot manevra și exploata aparatele și instalațiile aflate în interiorul **c.f.**, de către operatorii chimiști din exteriorul acestor incinte, care urmăresc executarea și desfășurarea operațiilor tehnologice din interior, prin ferestre speciale, construite din sticlă de plumb de grosime adecvată grosimii pereților de beton greu ai **c.f.** În **c.f.** se execută lucrări radiochimice de retratare a combustibilului nuclear iradiat în reactorii nucleari: detectarea elementelor de combustibil nuclear (e.c.n.), sortarea și porționarea e.c.n., dizolvarea lor, extracția cu solvenți a U și Pu etc.; fabricarea surselor închise de ^{60}Co, ^{137}Cs și a altor tipuri de surse radioactive necesare instalațiilor de radioterapie, radiografie, iradieri tehnologice etc.; prelucrarea fizico-chimică a țintelor iradiate în reactorii nucleari, în scopul producției de radioizotopi și compuși marcați și multe alte lucrări radiochimice cu surse de înaltă activitate,

CAMERĂ WILSON, instalație nucleară de studiu a traiectoriilor radiațiilor ionizante. Metoda de studiu și concepția camerei cu ceață a fost inițial elaborată de fizicianul C. T. R Wilson și ulterior a fost perfecționată de fizicianul D. Skobelțîn. **C.W.** se compune în principiu dintr-un cilindru de sticlă, închis la partea superioară cu o placă de sticlă perfect plană și la partea de jos printr-un piston metalic păsuit, astfel ca să fie asigurată etanșeitatea camerei. Suprafața pistonului este înnegrită pentru a se mări vizibilitatea direlor de ceață. Toate suprafețele interioare ale camerei de expansiune sînt acoperite cu un strat transparent de gelatină umedă, al cărei rol este triplu: să asigure saturația atmosferei camerei cu vapori; să împiedice condensarea pe pereți; să constituie pături conductoare pe fundul și pe capacul camerei care, conectate fiind cu bateria B (fig. 1), crează un cîmp electro-

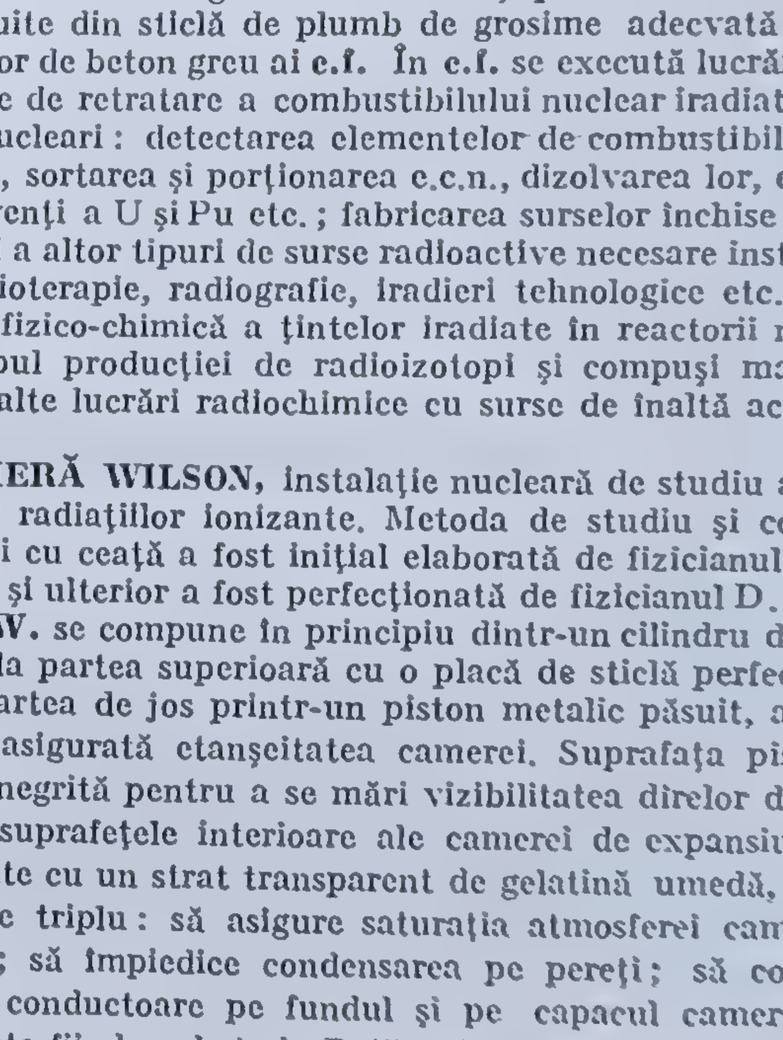


Fig. 1. Schema de principiu a camerei Wilson.

static pentru extragerea rapidă din gaz a ionilor formaţi la detenta precedentă. Radiaţia destinată studiului pătrunde prin peretele cilindrului (eventual printr-o fereastră); traiectoriile de ceaţă formate (în aerul din c.W. saturat cu vapori 50% H_2O şi 50% alcool etilic) sînt puternic luminate cu un fascicul lateral şi sînt fotografiate de sus, cu ajutorul unui dispozitiv stereoscopic reprezentat în fig. 2. Prin deschide-

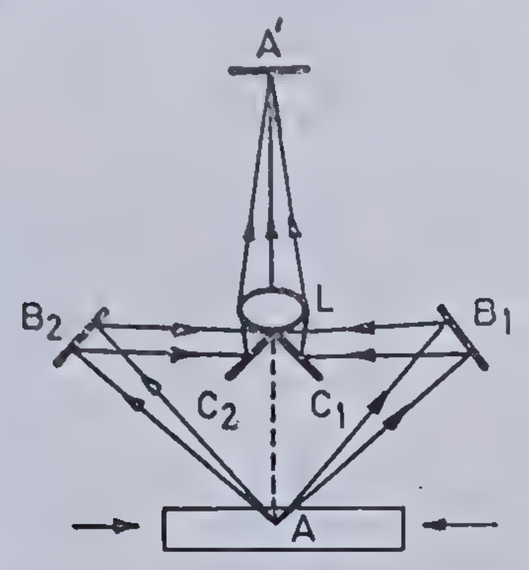


Fig. 2. Dispozitiv de iluminare a camerei Wilson.

rea ventilului principal, aerul sub presiune normală, care menţine pistonul în poziţia sa iniţială, comunică cu camera de vid, producîndu-se astfel căderea bruscă a pistonului şi detenta adiabatică în camera de expansiune. Prin canale speciale prevăzute în construcţia camerei se restabileşte presiunea atmosferică normală sub piston, evacuarea camerei de vid şi se asigură măsurarea presiunii reziduale. Destinderea adiabatică a unui volum de aer saturat provoacă condensarea excesului de vapori pe ionii creaţi de trecerea particulei (radiaţiei) ionizante. Dîra de ceaţă care descrie traiectoria particulei poate fi înregistrată pe plăci sau pelicule fotografice. Perfecţionarea adusă c.W. de către D. Skobelţîn constă în faptul că aceasta a fost introdusă într-un cîmp magnetic omogen. Astfel a devenit posibilă determinarea energiei particulelor, prin măsurarea razei de curbură a traiectoriilor. În cazul electronilor, de exemplu, dacă direcţia vitezei lor este normală pe direcţia cîmpului, se aplică relaţia:

$$HR = \frac{m_0 \beta c^2}{e\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad (1)$$

în care H este cîmpul magnetic, R — raza semicercului traiectoriei electronilor, β — viteza electronilor, c — viteza luminii în vid, e — sarcina electronului, m_0 — masa de repaus a electronului. Pe de altă parte, energia cinetică a electronilor este dată de relaţia:

$$E_{e^-} = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right), \qquad (2)$$

în care dacă se înlocuieşte β^2 cu valoarea aflată din relaţia (1) se obţine:

$$E_{e^-} = m_0 c^2 \left[\sqrt{1 + \frac{e}{m_0 c^2} (HR)^2} - 1 \right]. \qquad (3)$$

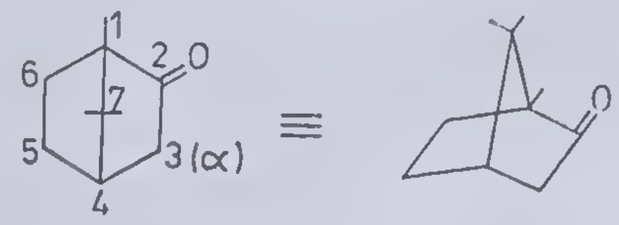
Pentru electronii relativişti, adică aceia care au o viteză egală cu cea a luminii în vid ($v_{e^-} = c$), relaţia $HR = \frac{mvc}{e}$ devine $HR = \frac{mc^2}{e} = \frac{W}{e}$, unde W este energia totală a electronului. Prin exprimarea lui R în cm, a lui H în oersted şi a lui W în eV, energia totală a electronului este dată de relaţia:

$$W = 300\, HR.$$

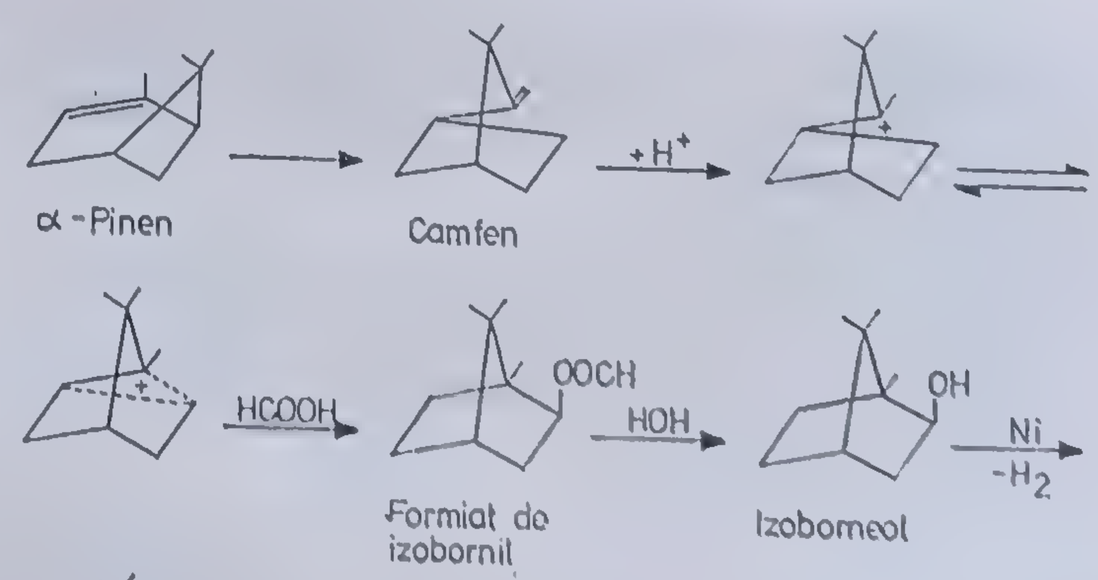
C.W. s-a dovedit a fi unul din cele mai rodnice instrumente de cercetare în domeniul fizicii nucleare.

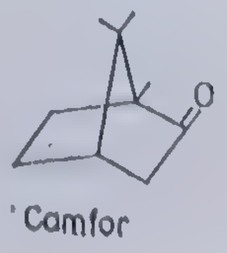
Bibl.: Sanielevici, A. S., *Radioactivitatea*, Ed. Academiei, Bucureşti, 1956.

CAMFOR,



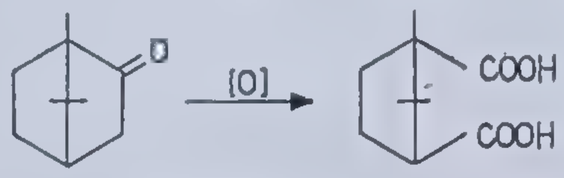
$C_{10}H_{16}O$, (2-camfanonă, 1,7,7-trimetilbiciclo[1.2.2] heptan-2-onă), masa mol. 152,23, substanţă cristalină, incoloră, translucidă, cu miros caracteristic, sublimează uşor, antrenabilă cu vapori de apă, optic activă, $[\alpha]_D^{20}$ 47,2° (alcool). **C.**, deşi are doi atomi de carbon asimetrici (capetele de punte), nu există decît sub forma a doi enantiomeri, datorită structurii baie-*cis* a inelului ciclohexanic, impusă de puntea izopropilidenică din poziţiile 1, 4. (+)-**C.** cristalizează romboedric din alcool şi cubic din topitură; forma cubică se transformă la 97°C în forma romboedrică, p.t. 179,5°, p.f. 207,4°C, d_4^{20} 0,996; (—)-**c.** are o structură hexagonală şi trece în forma cubică la 102°C, p.t. 178,8°C, d_4^{20} 1,000. **C.** este uşor solubil în majoritatea solvenţilor uzuali organici; se mai dizolvă în acid clorhidric, acid sulfuric concentrat şi dioxid de sulf lichid. Solubilitatea în apă 0,167 g (14...17°C) şi 0,160 g (39°C) în 100 ml apă. **C.** apare în stare naturală ca izomer optic, cel mai răspîndit fiind enantiomerul (+) care se găseşte în proporţie de 50% în arborele de **c.** (*Cinnamomum camphora*) şi cca 77% într-o varietate de busuioc. (—)-**C.** se găseşte doar în uleiul de artemisia (pînă la 70%). **C.** era cunoscut şi utilizat ca medicament în China şi Japonia încă din antichitate, fiind menţionat în documente din sec. al III-lea î.e.n. În Europa este introdus de arabi prin sec. al VI-lea, sub denumirea actuală. Analiza elementară a **c.** a fost făcută de Lavoisier, iar masa moleculară determinată de Dumas în 1833. Formula structurală a fost stabilită de Bredt în 1893, iar configuraţia absolută de Freudenberg şi Lwowski în 1954. Pelouze obţine **c.** în 1841 prin oxidarea borneolului. Kindt prepară în 1802 clorură de bornil cu miros foarte asemănător cu al **c.** prin adiţia de acid clorhidric la α-pinen. În 1858, Berthelot transformă clorura de bornil în camfen, pe care îl oxidează la **c.** cu acid cromic în 1869. Sinteze parţiale ale **c.** au mai fost realizate de Haller în 1886 şi de Bredt şi Rosenberg în 1896, iar sinteza totală a fost făcută de Komppa în 1903 plecînd de la acid dimetilglutaric. **C.** natural, care reprezenta pînă în 1901 singura sursă de **c.**, se obţine prin antrenarea cu vapori de apă a lemnului arborelui de **c.** Din 90 kg lemn se obţineau în 12 h cca 2,3 kg **c.**, cu o puritate de 96% (randament 2,4%). **C.** sintetic se poate obţine prin mai multe procedee, toate plecînd de la α-pinen, un component al răşinii de conifere. Procedeul cel mai utilizat decurge după următoarea schemă bazată pe transpoziţia Wagner:





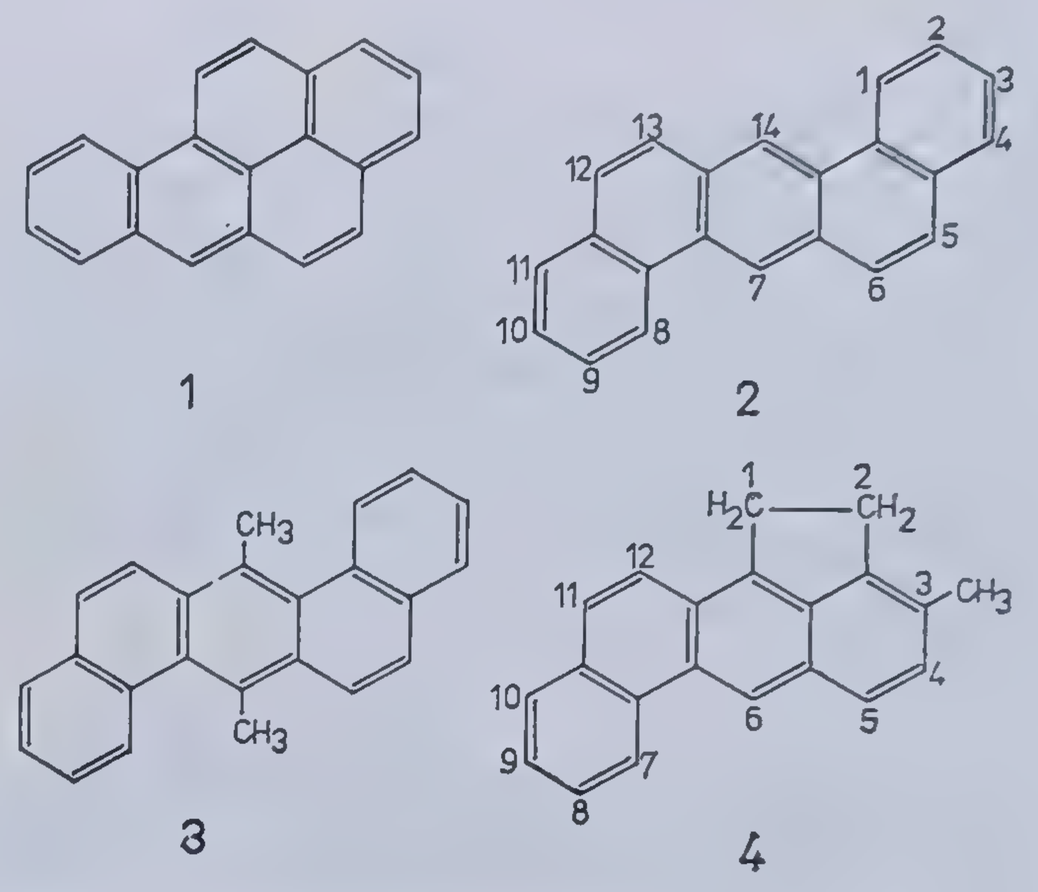
Camfor

Randamentul este destul de ridicat; din 120 kg α-pinen se obţin în medie 100 kg c. C., o cetonă biciclică, prezintă proprietăţile chimice generale ale compuşilor carbonilici. Echilibrul tautomer ceto-enolic este mult deplasat spre forma cetonică. La temperatura obişnuită, forma enolică se găseşte în proporţie de numai 0,123%. C. formează derivaţii uzuali ai compuşilor carbonilici: oxina (p.t. 120°C), semicarbazona (p.t. 236...238°C), 2,4-dinitrofenilhidrazona (p.t. 164°C). C. nu formează combinaţii bisulfitice. În general, c. este stabil la oxidare. În condiţii mai energice se oxidează la diverşi acizi, cu desfacerea concomitentă a sistemului biciclic. Prin tratarea cu permanganat de potasiu în mediu alcalin sau cu acid azotic concentrat se formează acid camferic:

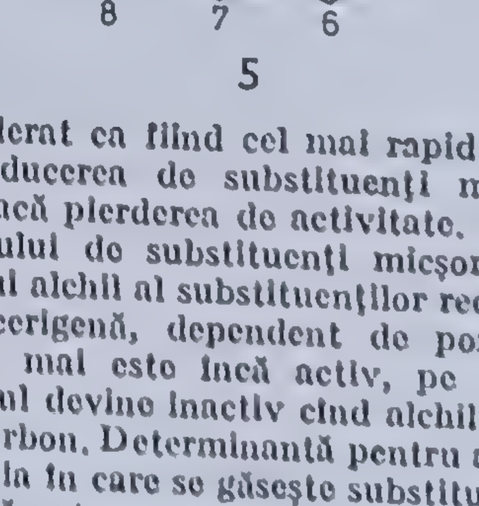


Oxidarea catalitică cu aer conduce la acid malcic.
Prin reducerea (+)-c. cu sodiu şi etanol se formează un amestec de (+)-borneol şi (—)-izoborneol, iar prin hidrogenarea catalitică în prezenţă de catalizator de platină sau prin reducerea cu hidrură de litiu şi aluminiu se formează 90% izoborneol şi numai 10% borneol. Prin hidrogenoliză rezultă izocamfan.
Clorurarea în soluţie alcoolică se face preferenţial în poziţia α, foarte reactivă. Prin clorurare mai avansată se obţine un produs policlorurat cu o structură nedefinită, care conţine 50—75% clor şi care manifestă proprietăţi insecticide. Prin sulfonarea c. se formează diverşi acizi camforsulfonici. Acidul (+)-10- (sau ω) camforsulfonic, care se obţine prin sulfonarea cu acid sulfuric concentrat în anhidridă acetică, se foloseşte la scindarea bazelor racemice prin formare de diasteroizomeri. Cu nitrit de izoamil, c. formează în poziţia α izonitrozocamfor, care prin hidroliză se transformă în camforchinonă. Prin deshidratare cu pentoxid de fosfor, c. îşi rupe şi o legătură C—C şi formează *p*-cimen. Acesta se mai poate obţine direct din c., prin oxidare cu dioxid de seleniu în anhidridă acetică.
Importanţa deosebită a c. a fost determinată de proprietatea lui de a forma o soluţie solidă cu nitroceluloza, numită celuloid, prima masă plastică. Observarea efectului plastifiant al c. a fost făcută în 1854, iar primul brevet pentru fabricarea celuloidului a fost acordat în 1870. Celuloidul se întrebuinţa la fabricarea peliculelor fotografice pînă cînd a fost înlocuit cu acetatul de celuloză, neinflamabil. Toată industria de fabricare a celuloidului folosea pînă la începutul secolului doar c. natural provenit în special din Japonia. De altfel c. se foloseşte ca plastifiant şi pentru alţi polimeri: eteri celulozici, poliacetat de vinil etc. C. a fost utilizat mult timp ca medicament, avînd unele proprietăţi analeptice. Asemenea activităţi farmacologice manifestă şi unii derivaţi ai c., acidul 8(π)-camforsulfonic şi *N*-metil-*N*-(3′-hidroxi-3′-fenil)-propilamida corespunzătoare. În fine, c. avînd o constantă crioscopică ridicată (40), este folosit în metoda Rast de determinare a maselor molare.

CANCERIGENE, iniţial, substanţe chimice care pot provoca o tumoare malignă la om; ulterior noţiunea s-a lărgit şi cuprinde toţi acei compuşi chimici care pot iniţia dezvoltarea unor tumori maligne sau benigne în diverse ţesuturi din plante, animale şi oameni. Substanţele c. sînt capabile să iniţieze dezvoltarea anormală a unor celule care constituie tumoarea, fără a face parte integrantă din aceste celule.
Primele observaţii asupra cancerului chimic sau profesional au fost făcute în Anglia de Percival Pott în 1775, care observă incidenţa cancerului scrotului la coşari, corelîndu-l cu contactul prelungit cu funinginea şi gudroanele. În 1875, Volkmann constată cancerul pielii foarte frecvent la lucrătorii din minele de lignit. În fine, tot în Anglia se înregistra frecvent cancer al pielii la muncitorii din industria bumbacului care lucrau cu ulei lubrifiant extras din şisturi bituminoase. Cancer experimental la animale prin pensulări cu gudroane de la cocsificare a fost realizat în 1915 de Yamagiwa şi Ichikawa. În 1932, Kennaway şi Cock reuşesc să izoleze din gudroane fracţiuni active din punct de vedere al cancerogenezei, constatînd că acestea sînt fluorescente. Pentru identificarea structurii chimice a agenţilor c. din gudroanele de la cocsificarea cărbunilor, aceiaşi autori au sintetizat un număr mare de hidrocarburi fluorescente, la care au găsit activitate cancerigenă evidentă, printre care benzo[a]piren **1**, dibenz[a, h]antracen **2**, 7,14-dimetil-dibenz[a,h]antracen **3**, 3-metilcolantren *4*. Toate hidrocarburile aromatice poli-



nucleare c. conţin sistemul ciclic fenantrenic ca structură de bază. Compuşii liniari, acenii, nu manifestă activitate cancerigenă. La fel, fenantrenul — compusul părinte — este el însuşi inactiv. Activitatea cancerigenă apare la sistemele tetra-, penta- şi hexaciclice, acestea din urmă fiind cele mai active. Substituţia cu grupe metil poate mări activitatea cancerigenă în funcţie de poziţia în care este ataşat substituentul. La benz[a]antracen **5** poziţiile active pentru metili sînt în ordine 7, 6, 8 şi 12. Distribuţia cu grupe metil măreşte şi mai mult activitatea, ex. 8, 9-, 8, 12- şi 7,12-dimetilbenz[a]-

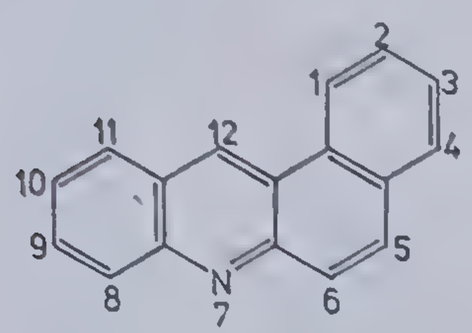


5

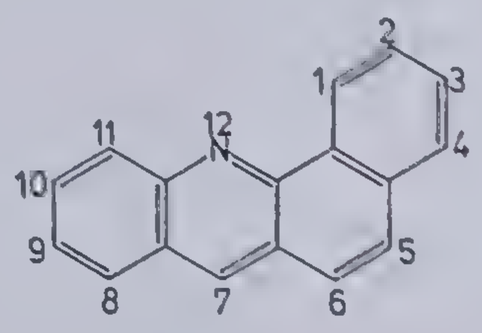
antracen (considerat ca fiind cel mai rapid c. pentru piele). Totodată, introducerea de substituenţi metil în poziţiile 1,2,3 şi 4 provoacă pierderea de activitate. Mărirea în continuare a numărului de substituenţi micşorează activitatea. Lungirea lanţului alchil al substituenţilor reduce de asemenea activitatea cancerigenă, dependent de poziţie: 8-*n*-hexilbenz[a]antracen mai este încă activ, pe cînd 7-*n*-alchilbenz[a]antracenul devine inactiv cînd alchilul are mai mult de 2 atomi de carbon. Determinantă pentru activitatea cancerigenă este poziţia în care se găseşte substituentul şi în mult mai mică măsură natura substituentului. Toţi benz[a]antracenii substituiţi în poziţia 7 cu grupe CH_2OH, CH_2CH_2OH, CH_2CO_2Na, $CH_2CO_2CH_3$, $CH_2O_2CCH_3$, CN, CH_2CN, CHO,

NH_2, SH, $COCCl_3$, OCH_3 sînt mai activi decît hidrocarbura nesubstituită. S-a mai observat că dacă prin substituţie se măreşte caracterul hidrofil al hidrocarburii, activitatea cancerigenă este redusă. Derivaţii sulfonici ai dibenz[a]antracenului, acizii dicarboxilici ai benzo[a]pirenului etc. sînt inactivi. Fenolii corespunzători sînt mai puţin activi, iar blocarea hidroxilului fenolic liber prin metilare repotenţează activitatea cancerigenă.

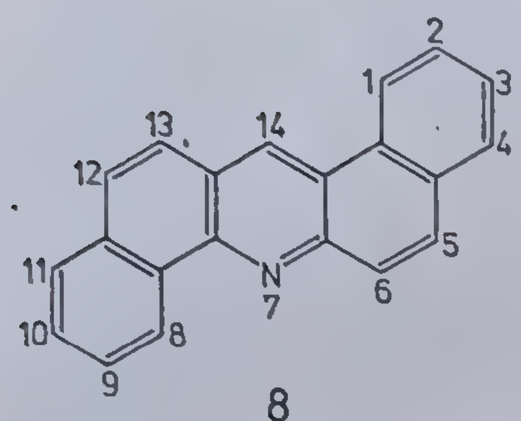
Rezultate similare s-au obţinut şi în seriile heterociclice ale benz[a]acridinei **6**, benz[c]acridinei **7**, dibenz[a,h]acridinei **8**, dibenz[a,j]acridinei **9**, la care s-au regăsit aproape toate



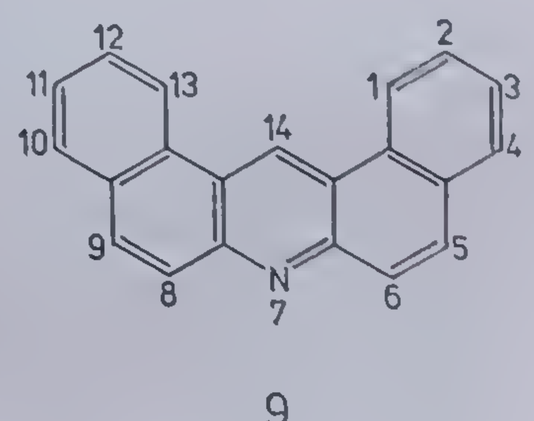
6



7

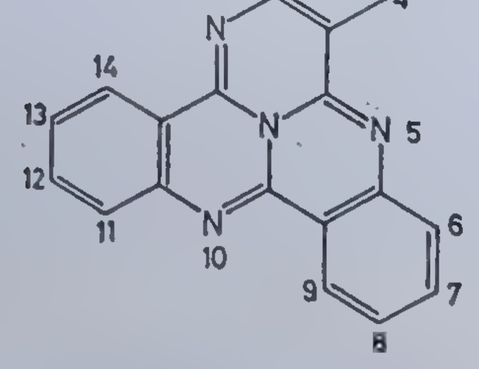


8



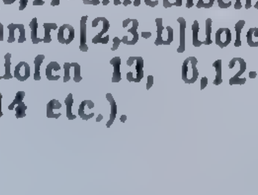
9

observaţiile făcute în seria carbociclică privind efectul substituţiei. Heterociclicii cu azot în care azotul nu ocupă poziţia mezo antracenică sînt inactivi. Triclorochinazolina **10**, un

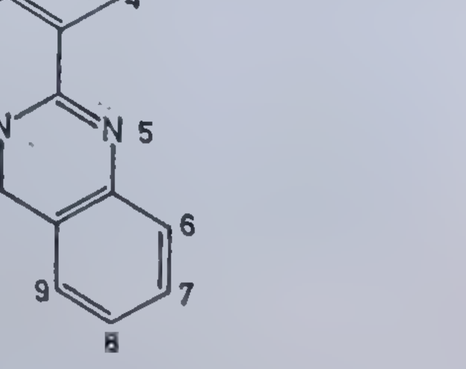


10

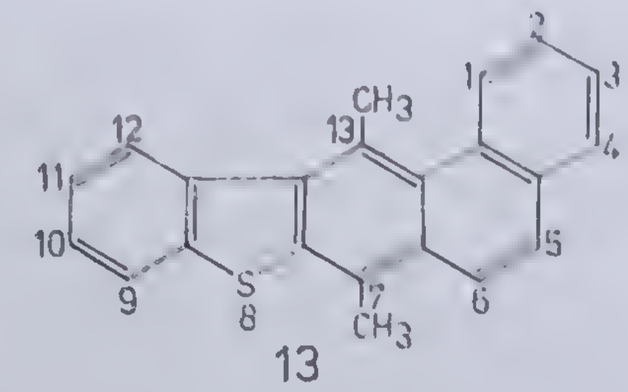
compus extrem de stabil la oxidare şi temperatură, este puternic cancerigen. Înlocuirea unei grupe CH=CH din structura fenantrenică cu o punte de sulf menţine activitatea (6,11-dimetilbenzo[b]nafto[2,3-d]tiofen **11**, 7,11-dimetilfenantro[2,3-b]tiofen **12**, 7,13-dimetilbenzo[b]fenantro[3,2-d]-tiofen **13**, 6,12-dimetilbenzo[2,1-b; 5,4-b']bis[1]benzotiofen **14** etc.).



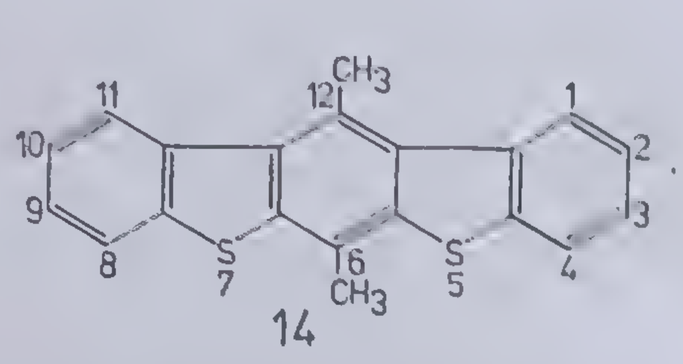
11



12

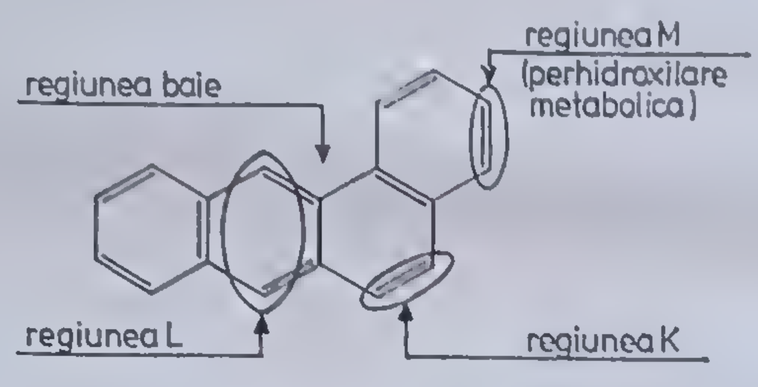


13



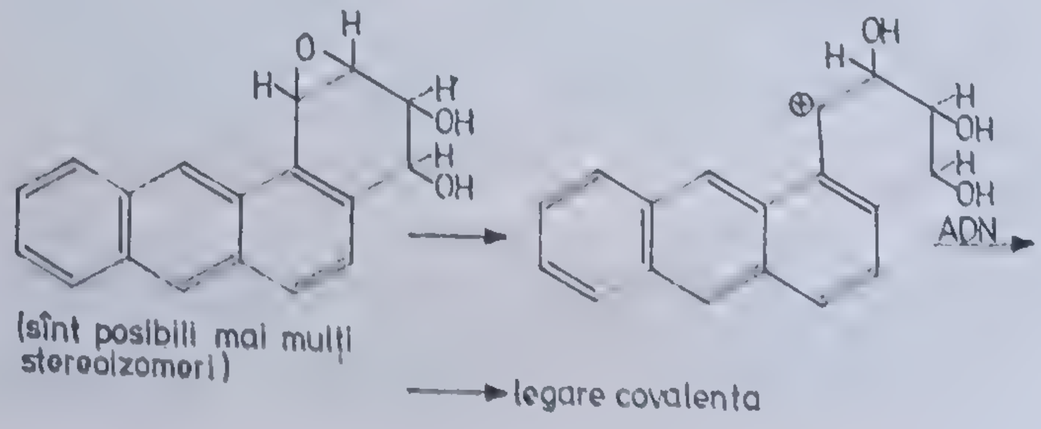
14

Teoria carcinogenezei a început să fie elaborată de Otto Schmidt în 1938, făcîndu-se primele corelaţii între reactivitatea chimică, densitatea electronilor π şi activitatea cancerigenă a hidrocarburilor policiclice aromatice. Compuşii c. au densităţi de electroni π mai mari de 0,44 e/Å^3 în regiunea mezoantracenică şi mezofenantrenică (numită regiunea *K* — de la Krebs). Svartholm a corelat activitatea cancerigenă cu capacitatea regiunii *K* de a participa în reacţii de adiţie (reacţia cu tetroxidul de osmiu). Grupul Pullmann-Daudel sugerează că activitatea cancerigenă apare cînd compusul prezintă o regiune *K* reactivă şi una *L* inactivă.



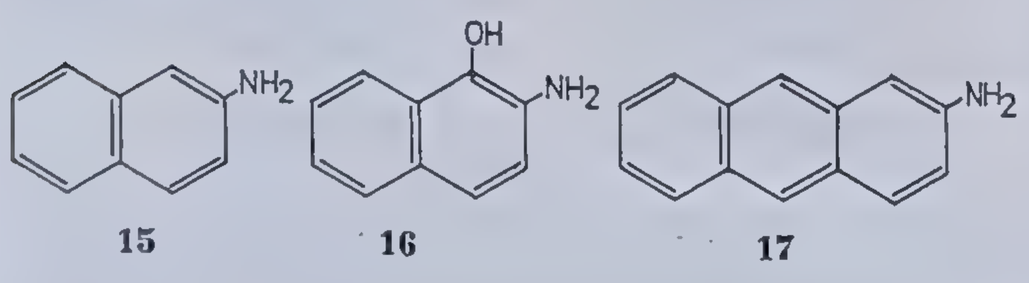
O ipoteză formulată de Bun-Hoi în 1956 este formarea de compuşi de incluziune prin pătrunderea hidrocarburilor policiclice c. în pliurile catenelor polipeptidice. În realitate, s-a constatat recent că intercalarea are loc în spirala dublă a acidului deoxiribonucleic. La formarea acestor compuşi de incluziune mai intervin, în afară de compatibilitatea dintre molecula gazdă şi compusul inclus, forţe de interacţiune cuprinzînd tot spectrul de la forţe van der Waals la transfer de sarcină.

Jerina şi colaboratorii săi au demonstrat că activitatea c. a hidrocarburilor policiclice aromatice este legată de structură : sînt c. compuşii care posedă un singur inel benzenic învecinat cu o regiune „golf" ori „baie". Prin mecanismul detoxificării oxidative, organismele oxidează acest inel benzenic la epoxidioli :



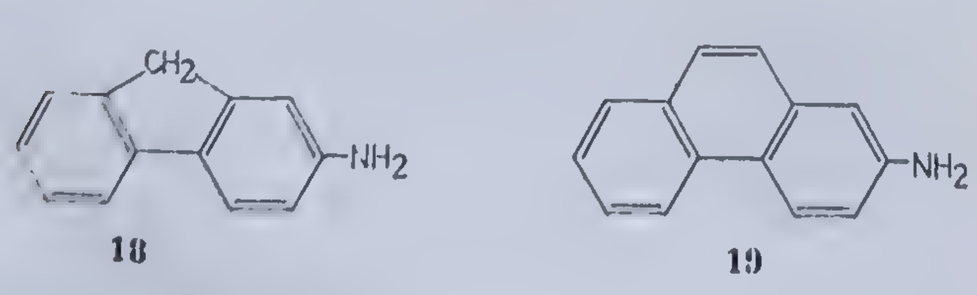
Din cauza vecinătății regiunii baie, carbocationul benzilic format prin deschiderea ciclului epoxidic tensionat este stabilizat și din punct de vedere steric. Asemenea epoxidioli se leagă de acela covalent de centrii nucleofili din ADN, ARN (grupe aminice din adenină, de exemplu), modificînd funcționarea normală (replicare, transcripție). Faptul că epoxidiolii sînt „agenții ultimi" și că de fapt hidrocarburile nu sînt c. în culturi de celule cu oxidarea mitocondrială inhibată este confirmat prin sinteza epoxidiolilor care sînt c. chiar în absența oxidării mitocondriale.

Complexitatea mecanismelor este mult mai mare și probabil interacțiunea moleculă c.-receptor celular implică întregul spectru al forțelor intermoleculare, adică formarea de legături covalente, transferul de sarcină, legături hidrofobe, interacțiuni dipol-dipol, forțe de dispersie London sau Van der Waals. Probabil că mai participă și alți factori, ca solubilitatea, viteza de difuzie, coeficienții de partiție, balanța hidrofilă-lipofilă, transformări metabolice în metaboliți inactivi, aspecte diverse ale formei și dimensiunii moleculare. Toți acești factori sînt într-o anumită măsură interdependenți și au diverse contribuții la determinarea efectului cancerigen în ansamblu. Un alt grup de substanțe c. cuprinde amine aromatice ca β-naftilamina, bifenilamina, benzidina, care pot provoca cancer de prostată la muncitorii din industria coloranților azoici. Primele observații în acest sens au fost făcute de Krebs în 1895 care a denumit această formă „cancer de anilină". Druckrey face observația că moleculele mai mici, cu structură conjugată, ca benzenul, naftalina, antracenul sau fenantrenul nu manifestă activitate c.; dacă se introduce însă o grupă amină sau dimetilamină la carbonul terminal al sistemului conjugat cel mai extins, compușii capătă activitate c. Aceste structuri conjugate inactive au fost denumite „cancerofore". Aminele manifestă acțiune specifică pentru epiteliul vezicii urinare. Carcinogenecitatea lor a fost corelată cu ortohidroxilarea metabolică și prezența grupei *o*-aminofenolică. β-Aminonaftalina **15**, cel mai puternic c. din această serie nu ar fi cancerigenă în sine, ci datorită metaboliților săi hidroxilați, în special β-amino-α-naftolul **16**, care este puternic cancerigen. 1- și 9-Aminoantrancenii sînt inactivi, 2-aminoantracenul **17**



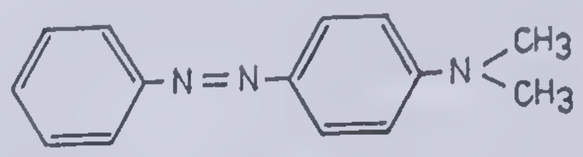
15 **16** **17**

este însă c. Înlocuirea grupei amino cu o grupă nitro menține activitatea c., probabil datorită reducerii *in vivo* la amină. Coplanaritatea moleculei pare să fie o condiție importantă pentru activitatea c., dată fiind intercalarea în elicea dublă. 2-Aminofluorenul **18** este foarte activ. Înlocuirea grupei metilen din 2-aminofluoren cu alți atomi provoacă o micșorare a activității o dată cu creșterea caracterului hidrofil : $CH_2 > > S > C{=}O > O > S \rightarrow O > CHOH \sim NH > SO_2$. În schimb, 2-aminofenantrenul **19** sau 2-amino-9,10-dihidro-



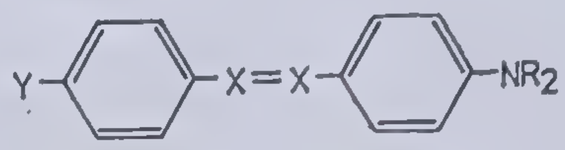
18 **19**

fenantrenul formați prin înlocuirea metilenului cu grupele etenil sau etil își mențin activitatea c. Mărirea sistemului policiclic micșorează activitatea (aminopiren, aminofluoranten). Compusul cunoscut sub denumirea de Buttergelb (galben de unt) — dimetilaminoazobenzen **20**, utilizat mult timp drept colorant alimentar pentru margarină, provoacă cancerul ficatului la șobolani, dar nu și la speciile superioare.

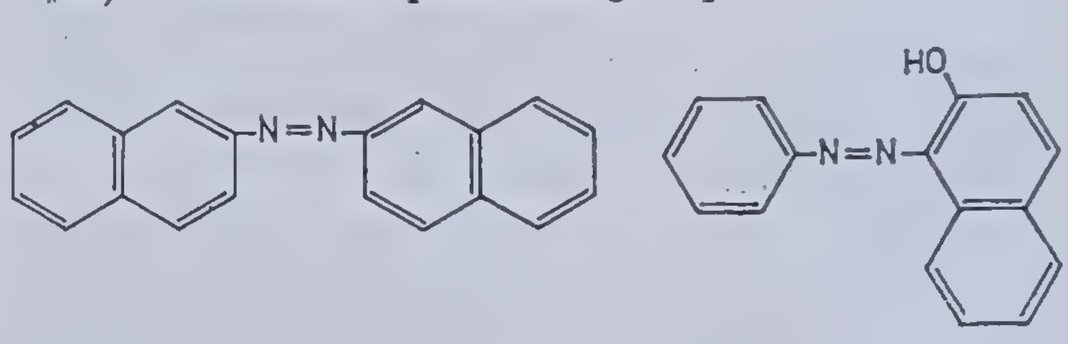


20

S-a stabilit că structurile moleculare de tipul :



în care X=N (azobenzen) sau CH (stilben), sînt c. Azometinele sînt inactive. Grupa R poate fi H, Me sau Et. La alchilii superiori activitatea se reduce brusc. Grupele Y=H F, Et, Pr, Bu sînt foarte active. Interesant este faptul că 2,2′-azonaftalina **21** este un puternic hepatocancerigen ; activitatea se reduce la 1,1′-azonaftalină și dispare la 1,2′-azonaftalină. Din aceeași clasă, colorantul Sudan I (benzenazo-β-naftol) **22** este tot hepatocancerigen, pe cînd 2,4-dimetil-



21 **22**

derivatul său (Sudan II) este inactiv.

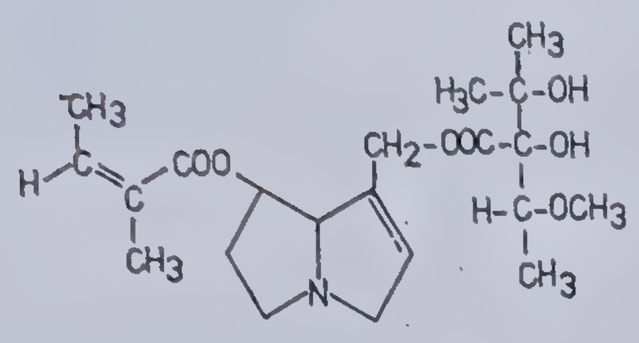
Un alt grup de compuși cuprinde etilenimina și *N*-acilderivații ei, bisoxiranii ca di(2,3-epoxipropil)eterul, azotiperitele, derivații de iperită, β-propiolactona, diazometanul. Activitatea c. a acestor compuși a fost atribuită capacităților de a participa în reacții de alchilare ale bazelor azotate din ADN.

Unii compuși capabili de a dezorganiza structural membranele endoplasmice lipoproteice care joacă un rol în homeostazia celulară manifestă activitate cancerigenă. Nu există un mecanism unic prin care să acționeze asemenea compuși, deoarece denaturarea membranei celulare poate fi rezultatul unor efecte diverse ca ruperea punților de hidrogen sau a interacțiunilor hidrofobe, dezorganizarea micelilor macromoleculare de fosfolipide, modificarea atracțiilor sau repulsiilor electrostatice între grupele polare datorită schimbării constantei dielectrice a mediului, efectul moleculelor de detergent ionic sau neionic asupra suprafeței membranei. Deci agenți foarte diferiți ca tetraclorura de carbon, acidul desoxicolic, dietilenglicolul, etilcarbamatul, fenolul, acidul tanic sînt c., fără a se putea face o corelare între structurile lor chimice și activitatea biologică. Tiourea și tioacetamida au efecte c. deoarece provoacă dezechilibre tiroidiene.

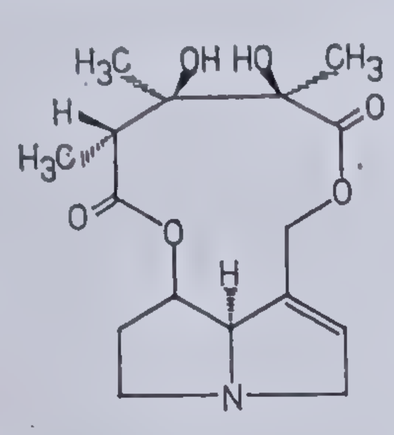
N,N-Dialchilnitrozaminele (de la metil la amil) sînt puternic hepatocancerigene, datorită în parte capacității marcate a grupei nitrozo de a forma punți de hidrogen. Totuși, diizopropilnitrozamina este inactivă. La fel, diaril- sau arilalchilnitrozaminele sînt inactive. Lipsa de activitate c. nu este determinată de volumul substituenților, deoarece *N*-nitrozopiperidina și *N*-nitrozomorfolina sînt puternic c.

Incidența mare a carcinoamelor hepatice primare la populațiile din zona centrală și de sud a Africii a fost corelată cu alcaloizi pirolizidinici prezenți în unele plante utilizate ca medicamente tradiționale. Acești alcaloizi se găsesc în multe plante din speciile *Senecio*, *Crotalaria* sau *Heliotropium*. Se știe că hrănirea oilor cu *Heliotropium europaeum* provoacă boli de ficat. În 1950 s-a descris neoplasia provocată la șobolani de alcaloizi

din *Senecio jacobaca*, cu structură heliotridinică cu inel pirolizidinic. Lasiocarpina **23**, retrorsina, isatidina sînt hepatocancerigene pentru rozătoare; senecifilina provoacă tumori la păsări, iar monocrotalina **24** la embrionul uman.



23



24

Implantarea de materiale plastice la rozătoare provoacă cancere cu o perioadă de inducție de 6 luni la 2 ani. Oppenheimer a observat în 1948 acest efect în experiențele de provocare a hipertensiunii la șobolani prin învelirea rinichilor în celofan. Turner descrie în 1941 inducerea de fibrosarcoame la șobolani cu bachelită introdusă subcutan. Implantarea de discuri de materiale macromoleculare subcutan produce sarcoame la șobolan, dar nu și la cobai, șoareci, hamsteri sau iepuri. Totuși, varietatea mare de macromolecule testate și care manifestă proprietăți c. ar indica mai curînd cauze fizice și nu chimice.

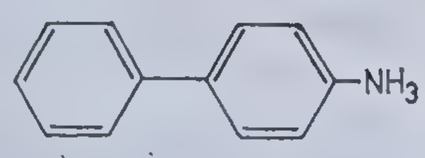
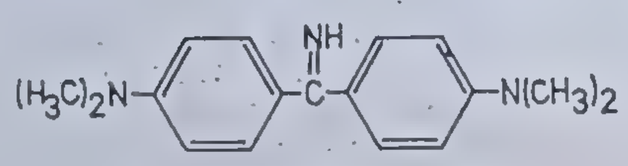
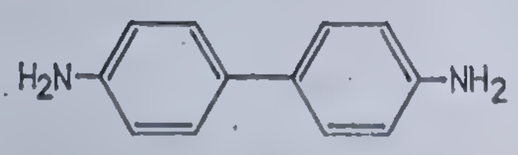
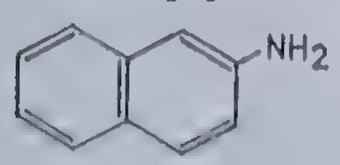
S-a mai observat cancer pulmonar provocat de compușii cromului hexavalent (Cr(III) și Cr(0) nu au efecte c.), dar cu perioade de inducție de 20—30 ani. De asemenea, cancerul pulmonar este provocat și de azbest, poate nu atît datorită reactivității sale chimice cît prin iritațiile pe care le poate produce. Intoxicațiile cronice cu compuși ai arsenului sau tratamente îndelungate cu compuși de arsen provoacă în final cancer al pielii.

În tabelul 1 se prezintă lista principalelor substanțe chimice industriale considerate cancerigene pentru om.

Oricare ar fi mecanismul intim de apariție a cancerului, s-a emis părerea că acțiunea c. este similară cu cea mutagenă. Ea este de fapt o consecință a mutagenezei, fenomen care reprezintă procesul de schimbare a materialului genetic care asigură stabilitatea caracterelor de-a lungul generațiilor. Modificările materialului genetic conduc la schimbarea fenotipului celular și, în cazul cancerogenezei, la apariții de celule modificate, anormale. S-a putut dovedi că numeroase substanțe chimice și chiar medicamente pot fi agenți mutageni. Apariția cancerului, în afara structurilor chimice cu potențialități c. și mutagene, este legată de anumite modificări imunitare, genetice, uneori ereditare, proprii organismului respectiv. O serie de alți factori denumiți cocancerigeni pot favoriza producerea cancerului (leziuni mecanice, radiații ionizante, agenți poluanți etc.). Toate aceste considerente conduc la afirmația că este greu de a susține un singur mecanism c. și că de fapt procesul c. este rezultatul unei combinații între c. cu acțiune probabilă mutagenă și diverși factor externi sau interni cocancerigeni.

Tabelul 1

Principalele substanțe chimice industriale cancerigene

Compus	Formulă	Organul afectat	Cale de pătrundere
4-Aminobifenil		vezică biliară, ficat	inhalație, oral
Compuși ai arsenului		piele, plămîni	oral, inhalație
Auramină		vezică biliară	oral, inhalație, piele
Azbest	$Mg_6[(OH)_6Si_4O_{11}]H_2O$	plămîni, cavitate toracică	inhalație, oral
Benzen		măduva oaselor	inhalație, piele
Benzidină		vezică biliară	inhalație, oral, piele
Bis(clorometil eter)	$ClCH_2OCH_2Cl$	plămîni	inhalație
Clorură de vinil	$CH_2=CH-Cl$	ficat, creier, plămîni	inhalație, piele
Săruri de crom		plămîni	inhalație
Funingine și gudroane		plămîni, piele (scrot)	contact cu pielea
Hematită	Fe_2O_3	plămîni	inhalație
2-Naftilamină		vezică biliară	inhalație, oral
Nichel		plămîni, cavitate nazală	inhalație
Oxid de cadmiu	CdO	prostată	inhalație
Sulfat de cadmiu	$CdSO_4$	plămîni	oral

Oricît de complicat sau necunoscut încă ar fi mecanismul cancerogenezei, se impune stabilirea potenţialului c. al medicamentelor. OMS stabileşte o listă de priorităţi privind în special medicamentele înrudite chimic cu structurile c. cunoscute sau cele care determină metaboliţi analogi ; de asemenea, trebuie cercetate substanţele noi propuse a deveni medicament, în special cele care în experimentările pe animale s-au dovedit modificatoare ale înmulţirii celulare, ale stărilor de imunitate, inhibante ale procesului de reproducere, ale spermatogenezei şi cogenezei. Cercetarea potenţialului cancerogenetic al medicamentelor este îngreuiată de faptul existenţei unei perioade lungi de latenţă a apariţiei efectului ca răspuns la acţiunea unei substanţe c. OMS recomandă o metodologie unitară de stabilire a potenţialităţii mutagene şi c. la care a aderat şi R. S. România. V. şi *Anticanceroase*. Sin. *Carcinogene; Oncogene*.

Bibl. : Arcos, J. C., Argus, N. F., *Chemical Induction of Cancer*, Academic Press, New York, 1974 ; OMS, Rapports techniques No. 546. *Evaluation de la cancerogénité et de la mutagénité des produits chimiques*, Geneva, 1974 ; Fredenthal, R. I., Jones, P. W., *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons : Chemistry, Metabolism and Carcinogenesis*, Raven Press, New York, 1976 ; Searle, C. S., *Chemical Carcinogenesis*, ACS Monograph 173, Washington, 1976 ; Grover, P. L., *Chemical Carcinogens and DNA*, Boca Raton, Florida, CRC Press Inc., 1979 ; Tsang, W. S., Griffin, G. W., *Metabolic Activation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, Pergamon Press, New York, 1979 ; Ministerul Sănătăţii, *Ordin privind metodologia de autorizare şi fabricare a medicamentelor*, Bucureşti, 1979 ; Goldberg, L., *Carcinogenesis Testing of Chemicals*, CRC Press, New York, 1980.

CAOLIN, rocă argiloasă, puţin plastică, constituită, în general, dintr-un singur mineral argilos, caolinitul. Masă afinată sau compactă, fin pămîntoasă, de culoare albă, cu nuanţe gălbui sau verzui, datorită impurităţilor insolubile în apă, fără miros, cu gust astringent. Se formează prin alterarea rocilor bogate în feldspaţi. Oricare ar fi forma de zăcămînt, procesul chimic al caolinizării este acelaşi şi este dat de reacţia :

$$\underset{\text{feldspat}}{K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2} + CO_2 + 2H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{caolin}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O} + K_2CO_3 + 4SiO_2.$$

Importanţa caolinizării rezidă din faptul că 70% din toate rocile sedimentare sînt argile, deci c. impure, iar restul de 20% gresii şi 5% calcare. Printre aluminosilicaţii care constituie materia primă în procesele de caolinizare se află : feldspaţii, mai ales *ortoclazul*, $K[AlSi_3O_8]$, *nefelina*, $Na[AlSiO_4]$, şi *leucita*, $K[AlSi_2O_6]$, din granit, riolit, dacit şi andezit. Procesul caolinizării constă dintr-o hidroliză, care se produce cu uşurinţă. Factorii care promovează caolinizarea sînt apa, dioxidul de carbon şi acizii humici proveniţi dintr-o vegetaţie luxuriantă ce acoperă masivele granitice. Din produsele rezultate în reacţie c. se păstrează, iar carbonaţii alcalini şi o parte din silice sînt transportaţi cu uşurinţă şi absorbiţi în sol. Produsul obţinut, în realitate caolinit în amestec cu dioxid de siliciu şi alte minerale stabile, rămase ca incluziune în masa argiloasă, poartă numele de c. sau argilă caolinoasă. Practic nu se poate trasa o limită strictă între c. şi argile, deoarece ambele au multe părţi comune din punct de vedere chimic, fizic şi geologic. De cele mai multe ori, c. sînt mai puţin impurificate în comparaţie cu argilele tipice şi conţin mai puţin K_2O şi Fe_2O_3 ; au însă apă de constituţie mai multă. În c. se află mai puţine săruri decît în argile, au granulele mai mari decît argilele, caracterul cristalin este mai clar, nu sînt plastice sau sînt puţin plastice. Temperaturile de topire şi de ardere ale c. sînt mai ridicate decît ale argilelor : culoarea unui obiect confecţionat din c. se apropie de alb. Spre deosebire de argile, care sînt formate dintr-o serie de minerale, c. conţin, de obicei, un singur mineral argilos, caolinitul. Compoziţia c. puţin impurificate se apropie de : 39,49% Al_2O_3, 46,60% SiO_2 şi 13,91% H_2O (tabelul 1). După structură se deosebesc trei produse cristalizate diferite : caolinitul, nacritul şi dickitul, reprezentînd trei stări diferite ale aceleiaşi substanţe.

Caolinitul, $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ sau $2(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$, monoclinic, cristale tabulare mai mult sau mai puţin dezvoltate, este una din cele trei modificaţii monoclinice polimorfe ale unuia şi aceluiaşi mineral, silicatul bazic de aluminiu. Celelalte două modificaţii sînt *dickitul* şi *nacritul*. Se prezintă sub formă de solzi şi foiţe incolore. Masele compacte sînt de culoare albă, deseori cu o nuanţă galbenă, brună-roşietică, uneori verzuie, sau albăstruie. Luciul solzilor şi foiţelor este sidefos, iar al maselor compacte mat. Duritatea este aproape egală cu 1, solzii sînt flexibili, însă nu sînt elastici, iar masele pămîntoase par aspre. Clivaj perfect după [001], *d* 2,58—2,60. Peste 300°C, caolinitul se transformă, în prezenţa alcaliilor, în sericit, mice, feldspaţi etc., iar în lipsa lor în silicaţi de aluminiu : andaluzit, sillimanit, disten, granaţi şi alte minerale, care formează şisturi cristaline. În mase pămîntoase compacte, caolinitul poate fi uşor frecat între degete. În stare uscată, absoarbe cu aviditate apa, iar în stare umedă, dă o masă neobişnuit de plastică. Nu se topeşte în flacăra suflătorului, nu este atacat de HCl şi HNO_3, dar se descompune uşor în acid sulfuric, prin încălzire. La 500°C se descompune complet, în HCl. Varietăţile albe calcinate şi tratate cu azotat de cobalt dau o culoare albastră ;

Dickitul, $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, monoclinic, cristale mici, lamelare, transparente, mai mult sau mai puţin dezvoltate, cu habitus hexagonal, incolor, alb în mase pulverulente, uneori cu nuanţă brun-gălbuie sau verzuie, luciu sidefos, duritate 1, clivaj perfect după [001], *d* 2,58, pierde apa la 540°C. Mineral

Tabelul 1

Compoziţiile cîtorva caolinuri româneşti şi străine

Caolinul	%								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Pierdere calcinare	Caolinit	Cuarţ	Feldspat
Şorecani (spălat)	57,70	41,00	0,80	—	0,22	13,05	91,1	7,2	1,7
Dobrogea de Sud (spălat)	63,55	30,30	—	—	—	12,95	85,0	—	15,0
Măcin	—	—	—	—	—	—	41,0	35,0	12,0
Zettlitz	46,25	30,28	0,64	0,14	urme	13,40	89,4	1,4	1,4
Sellitz	57,13	30,08	0,34	0,20	0,13	8,57	70,4	17,0	13,0
Meissen	76,24	14,36	1,21	1,00	0,04	6,68	85,6	13,0	1,4

hidrotermal, se întîlneşte în cavităţile geodelor asociat cu sulfuri, dolomită, fluorină etc.

Nacritul, $Al_2[Si_2O_{10}](OH)_8$, monoclinic, cristale lamelare mari, cu habitus hexagonal, în mase lamelare radiale şi în mase compacte sau fin solzoase. Este incolor sau alb, cu nuanţă gălbuie, luciu sidefos, *d* 2,62, duritate 2 şi clivaj perfect după [001]. Se formează atît în condiţii exogene cît şi endogene, în medii acide.

Impurităţile dăunătoare c. sînt: FeS_2, $Fe(OH)_3$, $CaCO_3$, biotita, clorita şi cuarţul; ele îi dau caracterul de „slab", influenţîndu-i proprietăţile. Fenomene de caolinizare pot avea loc şi în cadrul unor procese hidrotermale de temperatură joasă, sub acţiunea soluţiilor acide cu conţinut de dioxid de carbon. C. rezultat este depozitat de apele juvenile în fisurile din rocile eruptive.

Proprietăţile c. Pentru tehnologia industriilor cermice este importantă totalitatea proprietăţilor c. atît la temperaturi obişnuite, cît şi la temperaturi ridicate. O parte dintre cele mai însemnate proprietăţi ale c. apar numai prin tratarea şi amestecarea mineralului cu o anumită cantitate de apă. *Plasticitatea pastei de* c. este una din cele mai importante proprietăţi, care determină posibilitatea fasonării şi sculptării produselor ceramice. Ea constă în proprietatea pastei de c. de a lua, sub acţiunea unei cauze externe, forma dorită, fără rupturi şi crăpături, şi, după încetarea acţiunii, de a-şi păstra forma căpătată în timpul uscării şi arderii ulterioare. O plasticitate ridicată a pastei de c. se realizează şi prin amestecare cu soluţii apoase de hidroxid de sodiu, acid sulfuric, clorură de sodiu, acid lactic sau glicerină. Mărirea plasticităţi se realizează prin: introducerea adaosurilor plastice (argile plastice, bentonite) şi adaosurilor de substanţe coloidale (silicat de sodiu, amestec de amidon cu oxid de aluminiu hidratat şi hidroxid de sodiu, dextrină cu acid tanic etc.), precum şi prin păstrarea în subsoluri răcoroase şi umede un timp determinat. *Contracţia* c. se produce prin menţinerea în aer, datorită îndepărtării apei care umple spaţiile dintre particule. *Capacitatea liantă* se referă la coroziunea dintre particule, căpătată după îndepărtarea apei higroscopice. Aceasta conferă o anumită rezistenţă şi duritate probei după uscare. *Capacitatea de a deveni fluid* se utilizează în ceramică pentru a da o formă produselor prin turnare în forme de ipsos în care se întăresc. Masele fluide se obţin prin adăugare de electroliţi şi alte substanţe. Pentru mărirea fluidităţii se folosesc substanţe peptizante: LiOH, KOH, NH_4OH, Na_2CO_3, Na_2SiO_3, iar pentru mărirea viscozităţii, substanţe coagulante: $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $CaSO_4$, $AlCl_3$, HCl, $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$, anilina etc. *Permeabilitatea* este cu atît mai mare cu cît particulele de c. sînt mai mari; se exprimă prin cantitatea de apă care trece sub presiune prin unitatea de suprafaţă de substanţă c. *Higroscopicitatea* se manifestă prin proprietatea c. de a absorbi, în stare uscată, o anumită cantitate de umiditate din atmosfera înconjurătoare. Spre deosebire de c. slabe, cu particule mari, care absorb destul de repede o cantitate de apă nu prea mare, cele plastice, grase, din cauza particulelor mici, deci a unei suprafeţe mari, absorb încet o cantitate mare de apă. *Culoarea* poate fi cauzată de impurităţi atît de origine organică cît şi minerală. Importanţă au numai impurităţile organice, deoarece substanţele organice se ard. Culoare albă prezintă c. caolinitice. *Capacitatea adsorbantă* prezentată de c. faţă de unele substanţe este utilizată în tehnică la albirea grăsimilor şi a uleiurilor vegetale şi animale. În general, c. au proprietăţi bazofile, deoarece se colorează numai cu coloranţi bazici. *Comportarea la încălzire* a c. cuprinde următoarele etape: la 110°C pasta uscată nu conţine apă higroscopică, la 500°C are loc îndepărtarea apei de constituţie (reacţie endotermă), la 590...610°C are loc o contracţie apreciabilă a c., iar la 900...1000°C se înregistrează un efect exoterm de ardere a argilei cu formarea *silimanitului* ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) sau *mullitului* ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) şi a dioxidului de siliciu liber. Prin ardere, c. îşi modifică ireversibil proprietăţile fizice şi chimice, obţinînd proprietăţi noi (rezistenţă mecanică, rezistenţă faţă de reactivi sau faţă de variaţiile de temperatură) necesare produselor tehnice care se fabrică din c. *Culoarea după ardere* poate fi afectată de prezenţa impurităţilor de fier. Pentru obţinerea unui produs alb este necesar să se facă arderea la temperaturi de cel puţin 900°C, în atmosferă reducătoare (CO şi H_2), pentru ca oxidul feric să fie trecut în oxid feros. În cazul în care materialul brut conţine particule de carbon rezultate prin descompunerea hidrocarburilor adsorbite, care provoacă o coloraţie albăstruie sau cenuşie, se recomandă arderea porţelanului pînă la 900°C, în flacără oxidantă.

Principalele zăcăminte de c. din ţara noastră se găsesc la: Baia-Mare (Pietroasa-Gutin-Ţibleş), Munţele Muncel (Gorj), Cluj (Aghireş, Parva), Dobrogea (Cheia), Munţii Harghita, Banat (Munţii Semenic), Munţii Apuseni. Dintre zăcămintele de c. din alte ţări se menţionează cele din R. S. Cehoslovacă, U.R.S.S., R.F. Germania, Franţa, Marea Britanie, R.P. Chineză, Japonia. C. se întrebuinţează în ind. ceramică, pielăriei, refractarelor, hîrtiei, textilă, farmaceutică, la fabricarea cauciucului, linoleumurilor, a oxidului de aluminiu, a lacurilor şi a unor vopsele.

CAOLINIT v. **CAOLIN.**

CAPACITATE CALORICĂ, raportul dintre cantitatea de căldură Q primită de un corp şi creşterea corespunzătoare a temperaturii sale ΔT:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \tag{1}$$

O definiţie mai riguroasă impune trecerea la limită,

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{Q}{\Delta T} \tag{2}$$

Transpunerea definiţiei pentru un interval infinitezimal conduce la c. c. pentru o anumită temperatură (cu toleranţa dT) şi astfel se exclude eroarea introdusă prin variaţia c. c. în intervalul de temperatură ΔT:

$$C = \frac{dQ}{dT} \tag{3}$$

Încălzirea corpurilor se poate face fie la volum constant, fie la presiune constantă, definindu-se corespunzător c. c. la volum sau la presiune constantă

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v \tag{4}$$

şi

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P. \tag{5}$$

C. c. depinde de natura sistemului şi de cantitatea corpurilor prezente, fiind o proprietate extensivă, dacă se consideră două sisteme omogene în aceeaşi stare fizico-chimică, dar cu mase diferite, pentru ridicarea temperaturii lor cu acelaşi număr de grade şi cu cantităţi de căldură proporţionale cu masele lor.

C. c. a unui gram de substanţă se numeşte căldură specifică, c, (cantitatea de căldură necesară unui gram de substanţă pentru a-şi ridica temperatura cu 1°C), iar c. c. a unui atom gram se numeşte căldură atomică. Definiţia se transpune corespunzător în raport cu cantitatea corespunzătoare. Astfel, căldura molară C reprezintă c. c. a unui mol de substanţă $C = Mc$ (M = masa moleculară). Corelaţia mări-

milor C_P și C_V s-a stabilit atît pentru un sistem oarecare:

$$C_{P,\lambda} = C_{V,\lambda} + l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,} \quad , \tag{6}$$

unde $l_{T,\lambda}$ este căldura latentă de expansiune (cantitatea de căldură care trebuie dată sistemului pentru a-i menține temperatura constantă la creșterea volumului cu o unitate, în absența reacțiilor chimice) cît și pentru un gaz ideal

$$C_P - C_V = R. \tag{7}$$

Teoria **c. c.** s-a fundamentat prin aplicarea mecanicii statistice clasice și cuantice. Rezultatele stabilite au fost verificate cu ajutorul datelor experimentale disponibile. Rezultatele măsurătorilor demonstrează că valorile **c. c.** ale gazelor monoatomice sînt practic independente de temperatură. De exemplu, pentru argon, **c. c.** rămîn invariabile între 80 și 3000 J. Pentru gazele di- sau poliatomice se constată variații ale **c. c.** cu temperatura, exemplificate pentru azot în tabelul:

Tabelul 1

$t(°C)$	20	600	1400	2000
C_P(cal·mol^{-1}·grad^{-1})	6,95	7,20	8,25	8,60

În virtutea principiului clasic al echipartiției energiei, $E = f\frac{RT}{2}$, energia se repartizează uniform pe cele f grade de libertate ale moleculei, iar capacitatea calorică la volum constant este $C_V = f\frac{R}{2}$. Numărul și tipul gradelor de libertate ale diferitelor molecule, determinate de natura și mișcările atomilor componenți și de numărul lor, conduc la diferite valori ale energiei moleculelor și implicit ale **c. c.**. Comparînd valorile experimentale ale **c. c.** cu cele calculate după principiul echipartiției energiei se relevă insuficiențele teoriei statistice clasice. Cu excepția moleculelor monoatomice, pentru care se satisface concordanța dintre valorile **c. c.** calculate după principiul echipartiției energiei, și cele măsurate, teoria statistică clasică este infirmată de experiența pentru alte tipuri de molecule. Astfel, pentru moleculele di- și poliatomice se obțin valori mai mari ale **c. c.** calculate, comparativ cu cele experimentale. Această constatare arată că activarea gradelor de libertate ale atomilor din moleculă nu este completă, la temperaturi joase și moderate. Contribuția gradelor de libertate la valoarea **c. c.** crește o dată cu ridicarea temperaturii.

Dacă se neglijează, în calculul **c. c.**, contribuția gradelor de libertate de vibrație ale atomilor din moleculă, se obțin valori inferioare celor experimentale. Aceste realități arată gravele deficiențe ale teoriei statistice clasice: datele experimentale pot depăși, pe de o parte, valoarea limită prevăzută de principiul echipartiției energiei pentru **c. c.**, iar pe de altă parte, la scăderea temperaturii, se inversează sensul discordanței. Din aceste considerații apare justificată, pentru explicarea valorilor **c. c.** scindarea lor într-un termen independent de temperatură $C_V(0)$ și într-un termen variabil cu temperatura $C_V(T)$. Primul termen este asimilabil, conform teoriei statistice clasice, cu numărul gradelor de libertate de translație, f_{tr}, neafectate de temperatură, iar al doilea include gradele de libertate interne ale moleculei.
Astfel:

$$C_V(0) \approx f_{tr}, \tag{8}$$

$$C_V(T) \approx f_r + f_v + f_e + f_n. \tag{9}$$

În lipsa unor teorii ale **c. c.** ale lichidelor au fost propuse diferite ecuații empirice pentru evaluarea lor, formulate cu ajutorul datelor experienței, pentru lichide individuale sau grupe de lichide, cu caracteristici fizico-chimice apropiate. Relația funcțională $C_P = C_P(T)$ se găsește adesea explicată în expresii de forma:

$$C_P = a + bT + cT^2 + \ldots \tag{10}$$

sau

$$C_P = \alpha + \beta T - \gamma T^{-2} \pm \ldots \tag{11}$$

în care constantele a, b, c,... α, β, γ ... se determină din date experimentale, prin metoda celor mai mici pătrate. **C. c.** a unui lichid este de obicei mai mare decît cea a vaporilor, la aceeași temperatură; această diferență este aproape aceeași pentru tipuri asemănătoare de lichide, dar este mai mică pentru metalele în stare lichidă decît pentru lichidele moleculare. **C. c.** a unui lichid la punctul de topire este de obicei mai mare decît a solidului, în cazul lichidelor moleculare; pentru metale, aceste diferențe sînt însă foarte mici. **C. c.** a corpurilor solide sub formă de cristale atomice și moleculare s-a studiat prin metoda statistică clasică și cuantică. Tratarea **c. c.** cu ajutorul mecanicii statistice clasice se fundamentează pe principiul echipartiției energiei, prin care s-au regăsit constatările lui Dulong și Petit conținute în următoarea lege: căldura atomică a elementelor în stare solidă are o valoare de cca 6 cal la temperatura ambiantă. Date similare sînt conținute pentru moleculele solidelor, în regula lui Neumann și Kopp, care prevede calculul aditiv al căldurilor molare din călduri atomice. Aceste regularități confirmate numai la limită de mecanica statistică clasică nu cuprind dependența dintre **c. c.** și temperatură constatată experimental, relevînd insuficiența statisticii clasice și necesitatea de a substitui tratarea teoretică prin metodele mecanicii statistice cuantice.

Experimental, s-a pus în evidență tendința de anulare a valorilor C_{op} în domeniul temperaturilor foarte joase.
Tot datele experienței arată că la temperaturi joase **c. c.** este proporțională cu puterea a 3-a a temperaturii absolute, stabilindu-se astfel legea cubului temperaturii absolute,

$$C_P = aT^3. \tag{12}$$

Teoriile cuantice elaborate pentru calculul **c.c.** ale solidelor și cuprinderea cît mai fidelă a dependenței $C_P = C_P(T)$ au condus la cîteva formulări ale acestei mărimi. Cele mai reprezentative ecuații aparțin lui Einstein, Nernst și Lindemann, Debye, Born, Karaman și Blackman.

Bibl.: Dulong P.L., Petit, A.T., Ann. Chim. Phys., **10**, 395 (1819).

CAPACITATE DE SCHIMB, mărime care definește măsura în care un schimbător de ioni reține un anumit ion dintr-o soluție. În funcție de modul de exprimare se definesc:
Capacitatea specifică teoretică, Q_0, care reprezintă numărul de miliechivalenți de grupare ionogenă pe gram de schimbător de ioni uscat. În mod obișnuit, Q_0 se raportează la 1 gram de schimbător în formă de H pentru cationiți și la 1 gram de schimbător în formă de Cl pentru anioniți.
Capacitatea specifică practică, Q_A, care reprezintă cantitatea totală de ioni exprimată în miliechivalenți sau milimoli, reținută pe 1 gram de schimbător de ioni uscat, în condiții determinate.
Capacitatea volumică, Q_v, care reprezintă numărul de miliechivalenți de grupare ionogenă pe cm^3 (volum efectiv) de schimbător de ioni umflat. (Forma ionică a schimbătorului de ioni și condițiile de mediu trebuie definite.)
Capacitatea volumică de strat, $Q_{v.s}$, care reprezintă numărul de echivalenți de grupare ionogenă pe cm^3 volum de strat de schimbător de ioni din coloană, în condiții determinate.
Capacitatea efectivă, Q_B, care reprezintă capacitatea practică

a stratului de schimbător de ioni din coloană, obținută experimental prin trecerea soluției conținînd o specie ionică anumită prin coloana cu schimbător de ioni, în condiții determinate și măsurînd cantitatea de ioni reținută în coloană pînă în momentul cînd specia ionică începe să fie identificată în efluent printr-o metodă prestabilită. Q_B poate fi exprimată în miliechivalenți, milimoli sau miligrame reținute pe 1 gram de schimbător de ioni uscat sau pe 1 cm³ volum de strat de schimbător de ioni în coloană.

Indiferent de modul de exprimare, capacitatea de schimb depinde de afinitatea schimbătorului de ioni față de specia ionică respectivă, deci de constanta de repartiție a acestei specii ionice între soluție și schimbătorul de ioni. Capacitatea de schimb depinde de asemenea de condițiile experimentale și de starea fizică a schimbătorului de ioni (dimensiunile granulelor, gradul de reticulare, dimensiunile porilor). *V. Constantă de repartiție, Coeficient de distribuție.*

Bibl.: Tremillon, B., *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, Gauthiers-Villars, Paris, 1965; Irvind, H.M.H., Freiser, H., West, T.S., *Compendium of Analytical Nomenclature*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Analytical Chemistry Division, Pergamon Press, New York, 1978.

CAPILARITATE, FENOMENE DE ~, ansamblul fenomenelor care se manifestă la interfețe, fiind determinate de forțele intermoleculare. În particular, fenomenele de capilaritate sînt legate de curbura suprafeței — lichid/gaz sau lichid/lichid — în contact cu un solid. Dacă lichidul umectează solidul, suprafața devine concavă în apropierea peretelui solid; în cazul contrar, cînd nu are loc umectarea, ea devine convexă (privită din faza gazoasă). Tensiunea superficială o provoacă, de-a curmezișul unei suprafețe curbate, apariția unei diferențe de presiune

$$\Delta p = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \qquad (1)$$

unde r_1 și r_2 sînt două raze principale de curbură. În cazul suprafeței sferice $r_1 = r_2 = r$ și

$$\Delta p = 2\sigma/r. \qquad (2)$$

Este de menționat că ecuațiile (1) și (2) sînt valabile numai cînd raza de curbură a suprafeței este mult mai mare decît dimensiunile moleculare. Diferența de presiune Δp poartă uneori numele de *presiune capilară*. Admițînd, prin convenție, raza de curbură drept pozitivă cînd este orientată înspre faza lichidă (în cazul sistemului lichid/gaz), rezultă $\Delta p > 0$ în cazul suprafețelor convexe și $\Delta p < 0$ la cele concave. Presiunea capilară determină o serie de fenomene cum sînt ascensiunea lichidelor în tuburi suficient de înguste—capilare, pori — cînd lichidele date umectează pereții acestora ($\Delta p < 0$) și depresiunea lichidelor în cazul neumectării ($\Delta p > 0$). O măsură a umectării este *unghiul de contact* φ (v. și *Unghi de contact*) format între suprafața solidă și cea lichidă, determinat în faza lichidă (v. și fig. 1); $0° < \varphi < 90°$ în cazul umectării

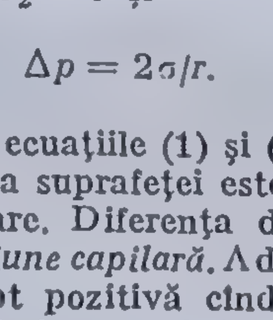


Fig. 1

și $90° < \varphi < 180°$ la neumectare. În cazul umectării (fig. 1) înălțimea h pînă la care se produce ascensiunea lichidului este dată de relația lui Jurin (1718):

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho g} \qquad (3)$$

unde ρ este densitatea lichidului și g accelerația gravitațională. Expresia se obține egalînd presiunea capilară cu presiunea hidrostatică a lichidului la nivelul considerat. Introducînd raza r a tubului capilar și considerînd cazul general cînd apare diferența $(\rho_1 - \rho_2)$ a densităților celor două faze (lichid/gaz sau lichid/lichid), ecuația (3) devine:

$$h = \frac{2\sigma\cos\varphi}{r_0(\rho_1 - \rho_2)g}. \qquad (4)$$

Din ecuațiile (3) sau (4) rezultă că produsul rh, unde $r = r_0/\cos\varphi$ (v. și fig. 1), este o constantă caracteristică celor două faze; ea se numește constantă de capilaritate (a^2) și are dimensiunile unei suprafețe:

$$a^2 = \frac{r_0 h}{\cos\varphi} = \frac{2\sigma}{(\rho_1 - \rho_2)g}. \qquad (5)$$

Drept exemplu, în cazul apă/vapori saturați la 20°C, $a^2 = 14{,}90$ mm². Fenomenele de capilaritate determină de asemenea formele de echilibru ale suprafețelor lichide (de exemplu în lipsa unui cîmp de forțe exterioare o masă de lichid liberă ia forma sferică). Formarea undelor capilare la suprafața lichidelor în mișcare, propagarea acestora și amortizarea lor și, în cazul general, mișcarea lichidelor în situația în care tensiunea superficială joacă un rol important intră în domeniul „hidrodinamicii capilare".

Presiunea de vapori (p) a suprafețelor curbe este diferită de cea a suprafețelor plane (p_0) de lichid. În conformitate cu legea lui Kelvin, presiunea de vapori a picăturilor de rază r este dată de ecuația:

$$RT \ln\frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma}{r} V \qquad (6)$$

unde V este volumul molar al lichidului. În conformitate cu ecuația (6), presiunea p este cu atît mai mare cu cît picăturile sînt mai mici; similar, solubilitatea cristalelor mici este ridicată, ele tinzînd să dispară din sistem în avantajul celor mari (fenomene de „îmbătrînire" — maturare). Pe cînd în cazul picăturilor suprafața lichidă este convexă, la bulele (sferice) de gaz aflate într-un lichid, suprafața este concavă și ecuația (6) devine:

$$RT \ln\frac{p}{p_0} = -\frac{2\sigma}{r} V \qquad (7)$$

presiunea de vapori fiind acum mai mică decît cea a unei suprafețe plane de lichid. Astfel se explică, printre altele, supraîncălzirea lichidelor deasupra punctului de fierbere. Ecuația (7) este aplicabilă și la evaluarea presiunii de vapori a lichidului dintr-un tub capilar al cărui pereți sînt udați de lichidul în cauză (v. fig. 1); ecuația (7) poate fi scrisă—pentru un unghi de contact φ dat:

$$RT \ln\frac{p}{p_0} = -\frac{2\sigma\cos\varphi}{r_0} V. \qquad (8)$$

În acord cu ecuația (8) este posibil prin urmare să se producă condensarea vaporilor în capilarele înguste, la presiuni p mai mici decît presiunea vaporilor saturați p_0; în aceasta constă condensarea capilară. Zsigmondy (1911) a sugerat că acest fenomen are loc de asemenea în solidele poroase. El

intervine alături de procesul de adsorbţie a vaporilor, fenomenul mai complex ce are loc purtînd uneori şi denumirea de *sorbţie* (v. şi *Sorbţie*). La valori coborîte ale presiunii de vapori (fig. 2) se produce adsorbţia — ramura AB a curbei — care poate decurge cu formarea unui strat polimolecular şi este descrisă de teoria BET. La presiuni mai ridicate se produce condensarea capilară (BCD); în conformitate cu ecuaţia (8), la început, la presiuni relativ mici, se vor umple cu lichid capilarele înguste şi apoi, pe măsură ce presiunea devine tot mai mare, porii mai largi. Teoria condensării capilare permite explicarea „histerezei de adsorbţie" care este frecvent observată la solidele poroase: izoterma de adsorbţie nu coincide cu cea de desorbţie, existînd un „ciclu de histereză" (BCDEB). O explicaţie posibilă este legată de unghiul de contact φ; la adsorbţie, cînd lichidul avansează pe o suprafaţă „uscată" (pe care se află adsorbit eventual un gaz inert) unghiul de contact φ este în mod uzual mai mare decît în timpul desorbţiei, cînd lichidul se retrage de pe o suprafaţă deja umectată. În conformitate cu ecuaţia (8), presiunea sub care se vaporizează lichidul dintr-o capilară dată va fi, în aceste circumstanţe (ramura DEB), mai mică decît cea necesară pentru condensarea capilară (BCD). Fenomenul este susceptibil şi de alte interpretări în care se ţine cont de forma porilor. Porii pot fi în formă de „călimară", cavităţi cu diametrul mare ce comunică printr-un gît îngust cu exteriorul; în această situaţie, pe ramura de adsorbţie presiunea de echilibru la condensarea capilară este determinată de raza evident mai mare a cavităţii. În schimb la desorbţie, după ce „călimara" este plină, presiunea va fi mai mică, evaporarea producîndu-se mai întîi în gîtul îngust — de rază mică — al capilarei. Se poate admite de asemenea că porii sînt deschişi la ambele capete; în presupunerea că sînt cilindrici, la desorbţie se respectă ecuaţia lui Kelvin (7), în schimb adsorbţia se supune expresiei propuse de Cohan:

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\sigma}{r} V. \tag{9}$$

Din ecuaţiile (7) şi (9) rezultă pentru o anumită rază a porului:

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)_{ads} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{1/2}_{des}. \tag{10}$$

Deoarece ambele rapoarte sînt subunitare, rezultă $p_{ads} > p_{des}$. Pentru o valoare dată a cantităţii de gaz adsorbit presiunea relativă corespunzătoare ramurii de desorbţie este inferioară presiunii ramurii de adsorbţie, potenţialul chimic al adsorbentului fiind mai mic pentru ramura de desorbţie. Folosind de regulă ramura de desorbţie, se calculează cu ajutorul ecuaţiei (7) — admiţînd umectarea completă a porilor, respectiv $\cos\varphi = 1$ în ecuaţia (8) — razele r ale porilor ce corespund diferitelor presiuni relative p/p_0. Cu ajutorul izotermei de adsorbţie din fig. 2, razele r sînt corelate apoi cu

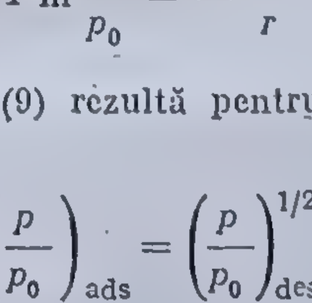


Fig. 2.

volumul v sorbit. Distribuţia volumelor porilor în funcţie de dimensiunile acestora se redă deseori sub forma curbelor $dv/dr = f(r)$ (v. fig. 3). Distribuţia dimensiunilor porilor poate fi determinată şi prin tehnica porozimetrului cu mercur. Se măsoară volumul mercurului forţat să intre în porii solidului sub o presiune determinată — presiunea capilară — dată de ecuaţia:

$$\Delta p = 2\sigma \cos\varphi / r. \tag{11}$$

Majoritatea solidelor (cu excepţia unor metale) nu sînt umectate de mercur; o valoare medie a lui φ pentru solidele tipice este 140°. Pentru porii înguşti presiunea necesară este relativ mare — 700 atm la capilare cu raza de 100 Å şi 3 500 atm la 20 Å. În fig. 3. se redau — pentru comparaţie — rezul-

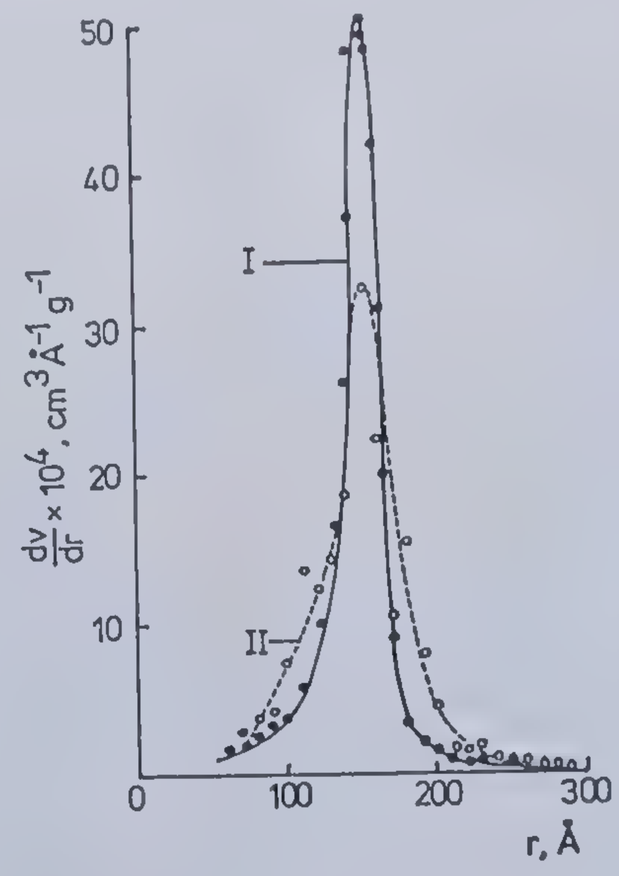


Fig. 3.

tatele obţinute, cu un catalizator oxid de crom/oxid de fier, folosind izoterma de desorbţie a azotului (I) şi porozimetrul cu mercur (II). Un domeniu de mare actualitate al fenomenelor de capilaritate este acela al comportamentului lichidelor la gravitaţie zero, deoarece forţele intermoleculare — care se exteriorizează prin tensiunea superficială — sînt remanente în condiţii de imponderabilitate. Localizarea în diverşii recipienţi a fazelor fluide — lichide şi gazoase — ca şi curgerea acestora sînt puternic influenţate de fenomenele de interfaţă. În fig. 4 se redă configuraţia interfeţei lichid/gaz

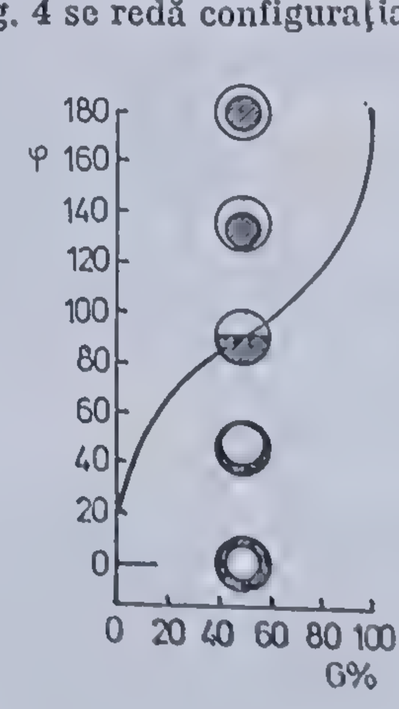


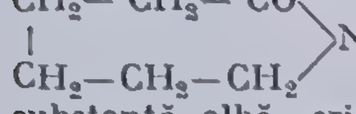
Fig. 4.

în funcţie de unghiul de contact φ şi gradul de umplere G (%), pentru cazul unor recipiente sferice. Curba continuă corespunde perechilor de valori φ — G pentru care interfaţa este plană.

Bibl.: Levich, V. G., *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962; Defay, R., Prigogine, I., Bellemans, A., Everett, D. H., *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, Green, London, 1966; Otto,

E. W., *Static and Dynamic Behavior of the Liquid-Vapor Interface During Weightlessness*, în *Chem. Eng. Progr. Symp Ser.* 62 (61), 158—177 (1966); Gregg, S. J., Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1967; Chifu, E., *Chimie coloidală*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969; Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1980 (3 thrd ed.); Murgulescu, I. G., Segal, E., Oncescu Tatiana, *Introducere în chimia fizică*, vol. II, 2, Ed. Academiei R.S. România, Bucureşti 1981; Jaycock, M. J., Parfitt, G. D., *Chemistry of Interfaces*, J. Wiley, New York, 1981.

CAPROLACTAMĂ (ε — caprolactama),



masă mol. 113, substanţă albă, cristalizată, cu miros caracteristic, punct de solidificare 68,5 °C, solubilă în apă şi în principalii solvenţi organici (alcooli, benzen, tricloroetenă etc.), higroscopică, p.f. —265,5°C la 760 mm Hg; 139°C la 12 mm Hg. **C.** este monomerul pentru sinteza policaprolactamei (poliamida-6, nylon-6) necesar producţiei de fire şi fibre sintetice poliamidice textile, pentru utilizări tehnice şi a mai multor copoliamide cunoscute. **C.** a fost considerată timp de mulţi ani nepolimerizabilă, pînă în 1940 cînd Paul Schlack a demonstrat capacitatea de polimerizare a c. în condiţii de puritate specială. Această descoperire a deschis drumul unei importante industrii de poliamide, care s-a dezvoltat continuu pe plan mondial şi în R. S. România. Pentru aprecierea calităţii c. este importantă atît valoarea impurităţilor cît şi constanţa lor. Impurităţile organice oxidabile (de ordinul 10^{-4}—10^{-2}) sînt evaluate prin cifra de permanganat, care măsoară timpul în secunde de consum al unei cantităţi standard de permanganat de potasiu, în reacţii de oxidare, cu impurităţile uşor oxidabile şi greu oxidabile prezente în soluţia apoasă de c., cu măsurare colorimetrică faţă de etalon. Cu cît timpul este mai lung, cu atît c. este mai pură şi mai stabilă. Industria de poliamide a început cu o c. de 300—400 s, cifra de permanganat, şi la ora actuală se ating valori de 3000—4000 s în mod curent. Bazele volatile reprezintă impurităţile cu conţinut de amoniu, prezenţa acestora fiind limitată la max. 0,4 m·val/kg. O altă categorie de impurităţi, în special cele de tip amine, se măsoară prin transmisia în UV, o valoare mică a transmisiei în UV, indică o c. de calitate mediocră. În tabelul 1 se prezintă condiţiile curente obligatorii pentru o c. de calitate A, destinată fabricării poliprolactamei cu cele mai exigente caracteristici pentru cord şi fire tehnice. Fabricarea c. în R. S. România a început din 1960, odată cu prima instalaţie de fire poliamidice pe platforma Săvineşti, şi s-a dezvoltat continuu, în patru etape, cu îmbunătăţiri şi perfecţionări realizate de specialiştii români din acest sector. În jurul anilor 1965, Italia, Japonia şi alte ţări au dezvoltat prin tehnologii proprii mari capacităţi de c.

Tabelul 1

Caracteristicile caprolactamei tip A

Indice de permanganat	min. 4000 s
Umiditate (Karl Fischer)	max. 0,05 %
Baze volatile	max. 0,6 ml ech/kg
Transmisie în UV	min. 90 %
Culoarea soluţiei în apă de 50 % în °Hazel	max. 5
Ciclohexanon-oximă	max. 25 ppm
Conţinut de Fe	max. 1 ppm
*p*H-ul soluţiei 20 % în apă	6,8—7

Ritmul de creştere a producţiei de c. în S.U.A., în perioada 1963 — 1972, a fost în medie de 15 %, apoi, după o scurtă perioadă constantă, începînd din 1975 se menţine un ritm de creştere de cca 7 %. În anii 1980—1981 producţia S.U.A. a atins 2,3 mil. t/an destinate producţiei de fire nylon-6 şi mase plastice poliamidice. În ţările vest-europene a atins 900 mil. t/an, iar în Japonia 480 mil.t/an. Ţările socialiste au depăşit producţia de 500 mil.t/an, care este în continuă creştere. La nivelul anului 1985, în R. S. România s-au creat capacităţi de sinteză a c. pentru 50000 t/an, care acoperă necesarul intern.

Procedee de fabricare. Pentru fabricarea c. sînt cunoscute pe plan mondial mai multe procedee aplicate industrial în diferite variante, principalele fiind: procedeul din fenol, procedeul din benzen şi procedeul din toluen. În R. S. România se aplică industrial procedeul din fenol în două variante tehnologice şi procedeul din benzen într-o instalaţie pusă în funcţiune în 1974.

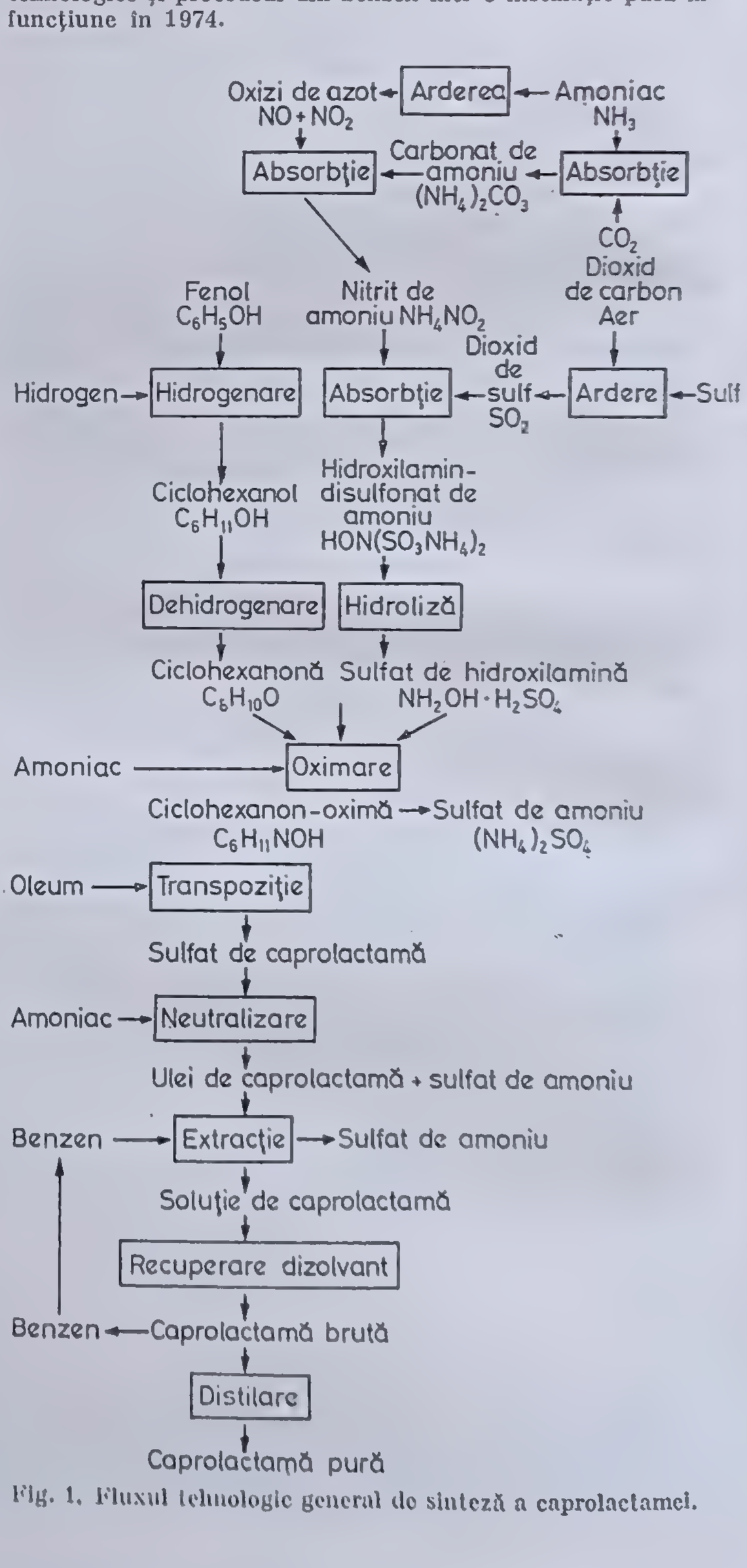
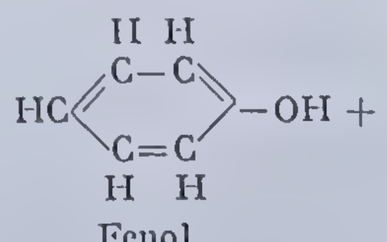


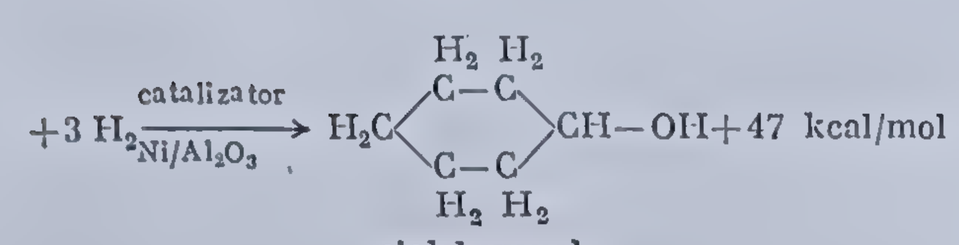
Fig. 1. Fluxul tehnologic general de sinteză a caprolactamei.

Procedeul tehnologic de fabricare a c. din fenol este cel mai răspîndit industrial şi cuprinde următoarele faze distincte: hidrogenarea fenolului pentru transformarea în ciclohexanol, dehidrogenarea ciclohexanolului la ciclohexanonă, prepararea sulfatului de hidroxilamină (reactiv pentru faza de oximare), oximarea ciclohexanonei cu formarea ciclohexanonoximei (izomer al c.), transpoziţia ciclohexanonoximei şi obţinerea sulfatului de c., neutralizarea continuă cu separarea c. brute, purificarea produsului brut şi obţinerea c. pure, recuperarea sulfatului de amoniu produs secundar, din toate operaţiile de neutralizare. Fluxul tehnologic general de sinteză a c. din fenol este prezentat în fig. 1.

Hidrogenarea catalitică a fenolului pentru obţinerea ciclohexanolului are loc după reacţia:



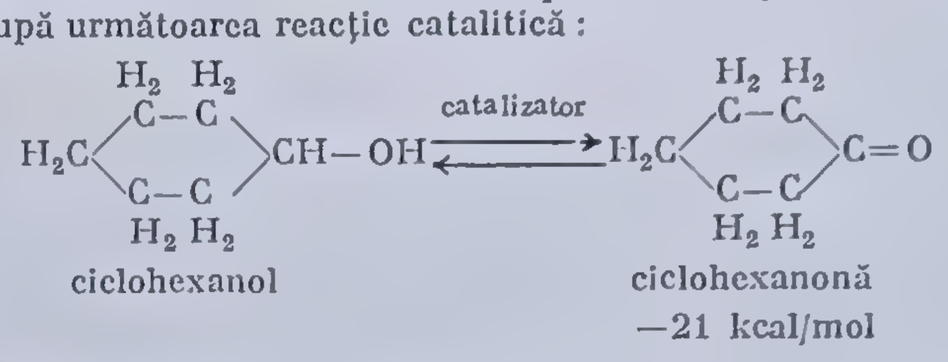
Fenol



ciclohexanol

Reacţia decurge la presiunea de 20 atm, în exces de H_2, în fază gazoasă, la 150...160°C, în reactor multitubular (1200 ţevi). Catalizatorul este pastilat şi conţine 48—50% Ni redus pe suport de oxid de aluminiu. Catalizatorul este introdus în tubulatura reactorului şi se activează înainte de începerea ciclului de hidrogenare în curent de H_2. Activitatea catalizatorului se modifică în timp datorită impurităţilor din fenol. Funcţionarea cu fenol lipsit de sulf prelungeşte durata unei şarje de catalizator pînă la 18—20 luni, ceea ce s-a realizat în mod curent cu fenolul obţinut pe tehnologia din cumen. Reacţia principală este însoţită de mai multe reacţii secundare cu formarea de: ciclohexenă, ciclohexan, ciclohexanonă, benzen, fenol nereactivat care sînt prezente în produsul brut. Produsul brut se purifică prin distilare. Schema procesului de hidrogenare este prezentată în fig. 2. Ciclohexanolul purificat este un lichid incolor, cu miros aromatic caracteristic, p.f. 160°C la 760 mm Hg, punct de congelare 23,9°C şi punct de inflamabilitate 67,2°C.

Dehidrogenarea ciclohexanolului la ciclohexanonă. Obţinerea ciclohexanonei din ciclohexanol prin dehidrogenare are loc după următoarea reacţie catalitică:



H_2 H_2 ciclohexanol — ciclohexanonă H_2 H_2 — −21 kcal/mol

Reacţia are loc în prezenţa catalizatorilor metalici (aliaje Fe-Zn sub formă de incle sau Cu pe suport inert, bastonaşe de oxid de Zn cu Fe şi săruri de Cr), în reactor tubular, la 380°C, cu absorbţie de căldură şi obţinîndu-se un randament de transformare de 80—85%—ciclohexanona brută se purifică prin distilare. În ultimii ani a fost introdus în fabricaţie un nou procedeu, care utilizează un catalizator pe bază de Pd cu obţinerea directă a ciclohexanonei din fenol, eliminîndu-se

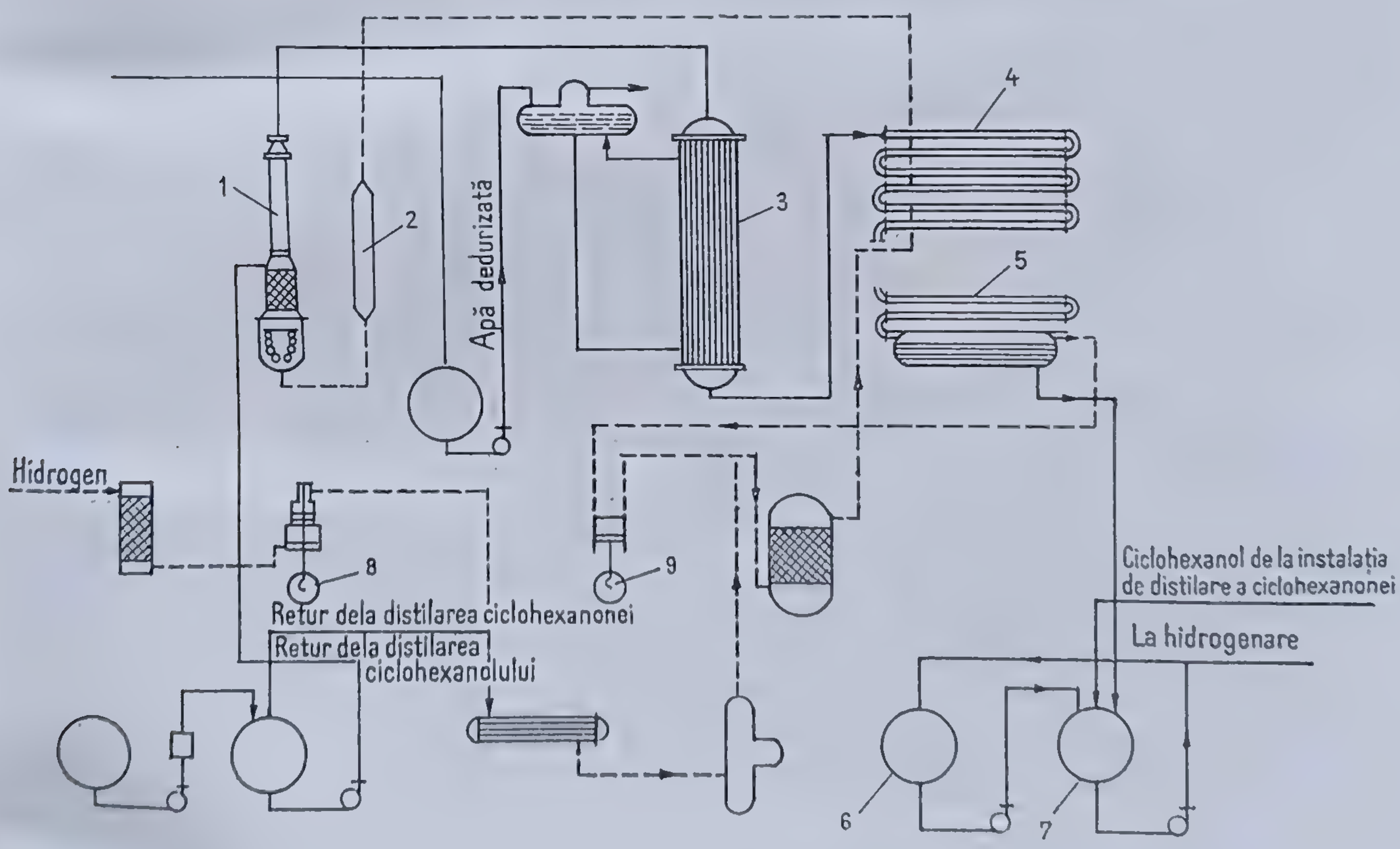


Fig. 2. Schema instalaţiei de hidrogenare a fenolului:
1 — evaporator de fenol; *2* — preîncălzitor; *3* — reactor de hidrogenare; *4* — schimbător de căldură; *5* — răcitor; *6,7* — rezervor pentru ciclohexanol; *8, 9* — compresoare pentru hidrogen.

astfel faza de hidrogenare. Acest procedeu fiind mai economic este prevăzut pentru extindere. Ciclohexanona este un lichid cu miros caracteristic, cu punct de fierbere la 760 mm Hg, 154...150°C, la 40 mm Hg 60...63°C, punct de congelare −26...30°C; densitate la 20°C, 0,448 g/cm^3, punct de inflamabilitate 44°C, solubilitate în apă la 20°C, 9% solubilitatea apei în ciclohexanonă la 20°C 6%.

Prepararea sulfatului de hidroxilamină. În paralel cu obținerea ciclohexanonei se sintetizează sulfatul de hidroxilamină, denumită faza anorganică a procesului de fabricare a e. Sulfatul de hidroxilamină se obține din sulf, amoniac și hidrogenocarbonat de amoniu după următoarele reacții:

$$2\,NH_3 + 3\,O_2 \xrightarrow[\text{sita Pt/Rd}]{\text{catalizator}} NO_2 + NO + 3/2\,H_2O + 122\ \text{kcal/mol}$$

(obținerea oxizilor de azot prin arderea catalitică a amoniacului)

$$\underset{\textit{oxizi de azot}}{NO_2 + NO} + 2\,(NH_4)\,CO_3 \rightarrow \underset{\textit{nitrit de amoniu}}{2(NH_4)\,NO_2} + 2\,O_2 + H_2O$$

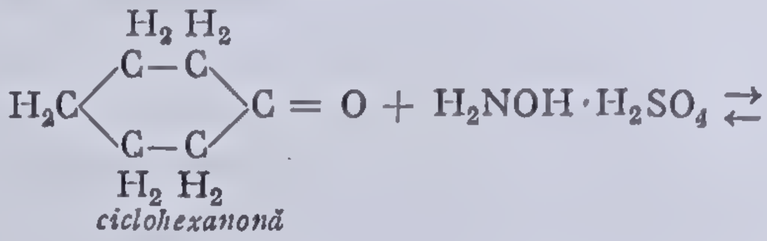
Oxizii de azot reacționează cu o soluție de carbonat de amoniu formînd nitrit de amoniu. Reacția de formare a nitritului de amoniu are loc cu randamente mari între 0...5°C; la temperaturi mai ridicate se descompune. În continuare, nitritul de amoniu reacționează cu SO_2 formînd:

$$NH_4NO_2 + 2SO_2 + HN_3 + H_2O \rightarrow \underset{\textit{hidroxilamidisulfonat}}{HON(SO_3NH_4)_2} + 71\ \text{kcal/mol}$$

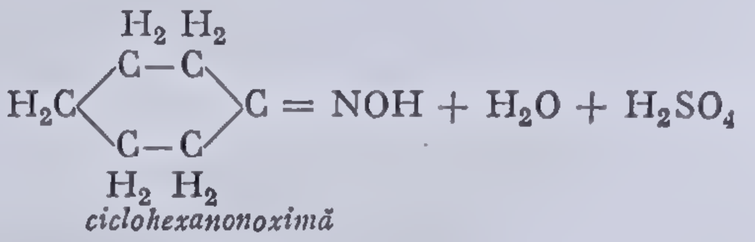
Datorită prezenței SO_2 această fază este puternic corosivă. Ambele operații se realizează în turnuri de reacție, prevăzute cu umpluturi speciale care să intensifice absorbția reactanților. În continuare, prin hidroliză la 100 °C, timp de 4—5 h, disulfonatul este hidrolizat la sulfat de hidroxilamină, după următoarea reacție:

$$HON(SO_3NH_4)_2 + 2\,H_2O \rightarrow \underset{\textit{sulfat de hidroxilamină}}{HONH_2 \cdot HSO_4} + (NH_4)_2SO_4$$

Schema de principiu a instalației de obținere a sulfatului de hidroxilamină este prezentată în fig. 3. *Oximarea ciclohexanonei cu formarea ciclohexanonoximei.* În final soluțiile de sulfat de hidroxilamină cu o concentrație de 48—52 g/l se alimentează la faza de oximare pentru formarea de ciclohexanonamină după reacție:

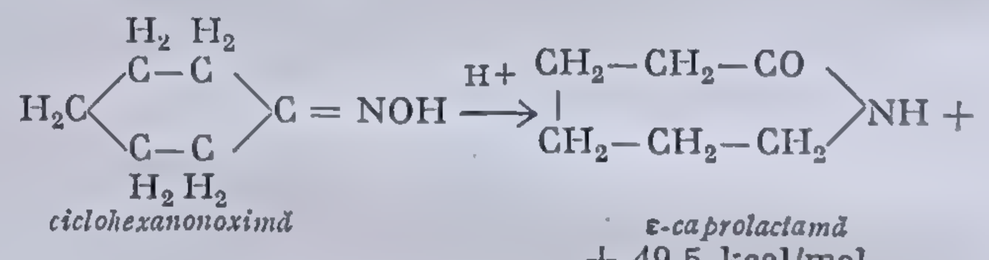


ciclohexanonă



ciclohexanonoximă

Acidul sulfuric legat de hidroxilamină se separă și este neutralizat continuu cu soluție de NH_4OH, cu formare de sulfat de amoniu, care se recuperează. Procesul este condus în două trepte pentru epuizarea ciclohexanonei la temperatura de 75...80°C și *p*H = 2—3. Ciclohexanonoxima este o substanță albă, cristalizată, de puritate 93—94%, conținut 3—5 % H_2, cu p.t. 78°C, *d* 0,98 g/cm^3, solubilă în alcool, eter, puțin solubilă în apă, antrenabilă cu vapori de apă. Păstrarea ciclohexanonoximei anhidre în stare topită este contraindicată, avînd tendința de explozie. *Transpoziția ciclohexanonoximei.* Reacția de izomerizare a ciclohexanonoximei la e. catalizată de acid sulfuric, este o transpoziție Beckmann după schema:



ciclohexanonoximă *ε-caprolactamă* + 49,5 kcal/mol

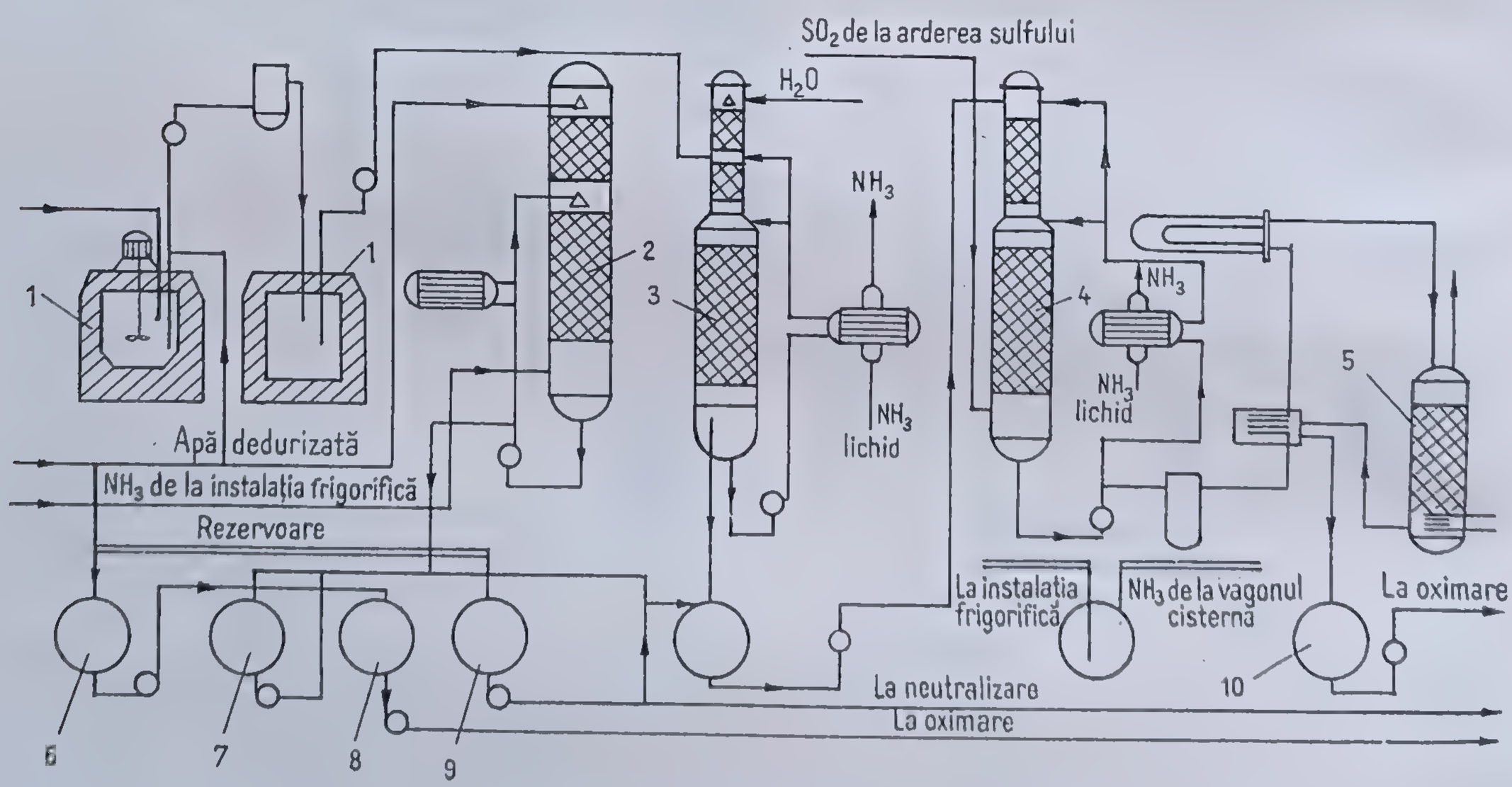


Fig. 3. Schema de principiu a instalației de obținere a sulfatului de hidroxilamină:
1 — bazine de carbonat de amoniu; *2, 3* — turnuri de absorbție a nitritului de amoniu; *4* — turn pentru obținerea disulfonatului de hidroxilamina; *5* — turn de hidroliză; *6—9* — rezervoare de amoniac; *10* — vas de depozitare a hidroxilaminei.

Se foloseşte ca mediu de transpoziţie acid sulfuric oleum cu 20% SO_3 pentru preluarea apei din ciclohexanonoximă, cu formare de acid sulfuric. Transpoziţia are loc cu viteză mare şi este puternic exotermă, încît necesită amestecare şi răcire intensă pentru a nu se degrada produsul (85...90°C) şi un timp de staţionare în reactor de 45 min. Alimentarea reactanţilor direct în pompe de construcţie specială a condus la îmbunătăţirea procedeului. Produsul de transpoziţie este neutralizat cu soluţie de NH_4—OH şi se obţine c. brută. Schema de principiu a fazelor de oximare — transpoziţie şi neutralizare este prezentată în fig. 4. *Purificarea* c. Purificarea c. brute se poate realiza prin metode fizice : cristalizare continuă din solvenţi organici, cristalizare discontinuă din solvenţi organici, cristalizare din apă, extracţie simplă cu solvenţi organici sau extracţie dublă cu solventi organici şi apă, distilare şi rectificare şi prin metode chimice, prin tratarea cu oxidanţi şi reducători pentru distrugerea impurităţilor principale. În practică se aplică procedeele combinate fizice şi chimice. În R. S. România se aplică purificarea prin extracţie şi distilare cu următoarele faze : extracţia c. brute cu benzen în proces continuu, obţinîndu-se o soluţie de c. în benzen de 20—25%, cu separarea simultană a soluţiei de sulfat de amoniu ; soluţia de c.-benzen se distilă apoi în 2 trepte pentru îndepărtarea şi recuperarea benzenului. C. reziduală, după distilarea benzenului, se distilă în 2 trepte, în coloane de rectificare cu talere rotative, de mare eficacitate, sub vid înaintat (12 mm Hg şi 7 mm Hg). C. pură obţinută după această operaţie se utilizează în stare topită direct în instalaţiile de polimerizare sau se transportă cu cisterne la consumatori ; dacă se depozitează, c. topită se solzifică prin răcire şi se ambalează în saci de polietenă sudaţi, protejaţi să nu absoarbă umiditatea din mediu. Eficacitatea extracţiei se evaluează după cantitatea de c. rămasă în sulfat de amoniu, care reprezintă pierderi. În fig. 5 este reprezentată schema de principiu a unei instalaţii de purificare a c.

Procedeul de fabricare a c. *din benzen* are avantajul de a elimina fabricarea prealabilă a fenolului şi se diferenţiază numai pînă la obţinerea ciclohexanonei, cuprinzînd următoarele faze : hidrogenarea benzenului şi obţinerea ciclohexanului, purificarea ciclohexanului, oxidarea ciclohexanului, tratarea produselor de oxidare, distilarea excesului de ciclohexan, separarea ciclohexanolului şi ciclohexanonei rezultate

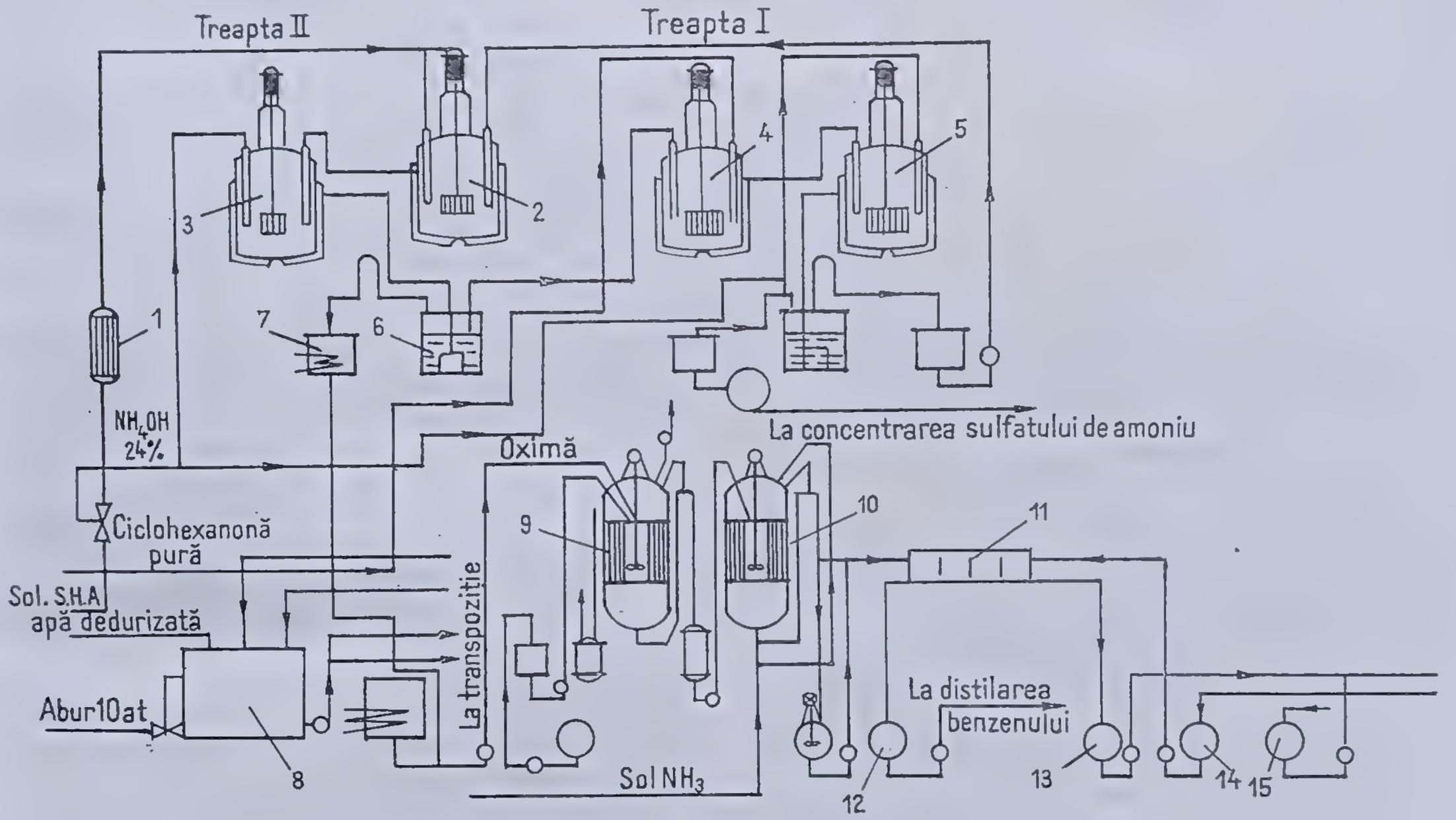
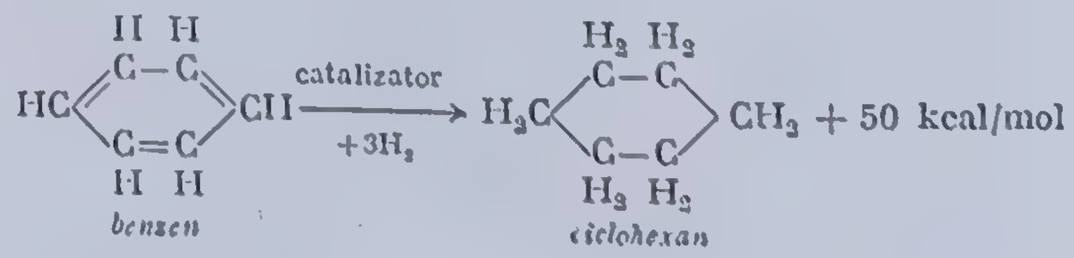
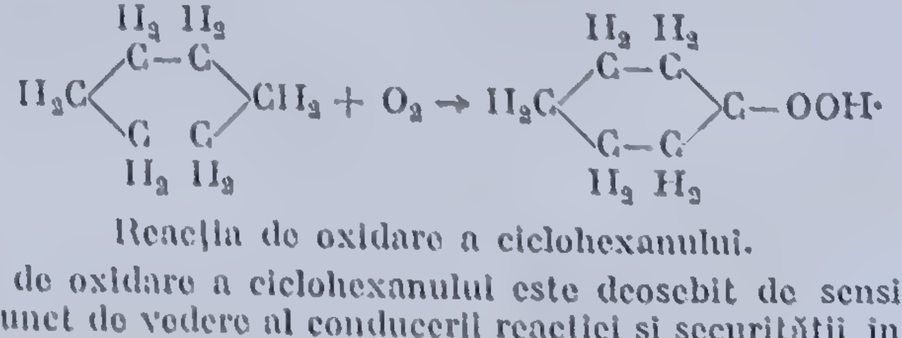


Fig. 4. Schema de principiu a fazelor de oximare-transpoziţie şi neutralizare :
1 — preîncălzitor de hidroxilamină ; *2—5* rectoare de oximare ; *6* — separator ; *7* — rezervor de oximă ; *8* — vas de oximă pură ; *9* — reactor de transpoziţie ; *10* — reactor de neutralizare ; *11* — extractor ; *12* — rezervor intermediar ; *13* — rezervor de sulfat de amoniu ; *14, 15* — rezervor de benzen.

la oxidare, rectificarea ciclohexanolului, dehidrogenarea ciclohexanolului format pentru trecerea lui în ciclohexanonă, hidrogenarea benzenului la formarea de ciclohexan are loc în fază de vapori la 18—20 atm, 150...200°C, pe catalizatori de Ni-Cr, în reactor tubular.





Reacţia de oxidare a ciclohexanului.

Baza de oxidare a ciclohexanului este deosebit de sensibilă din punct de vedere al conducerii reacţiei şi securităţii insta-

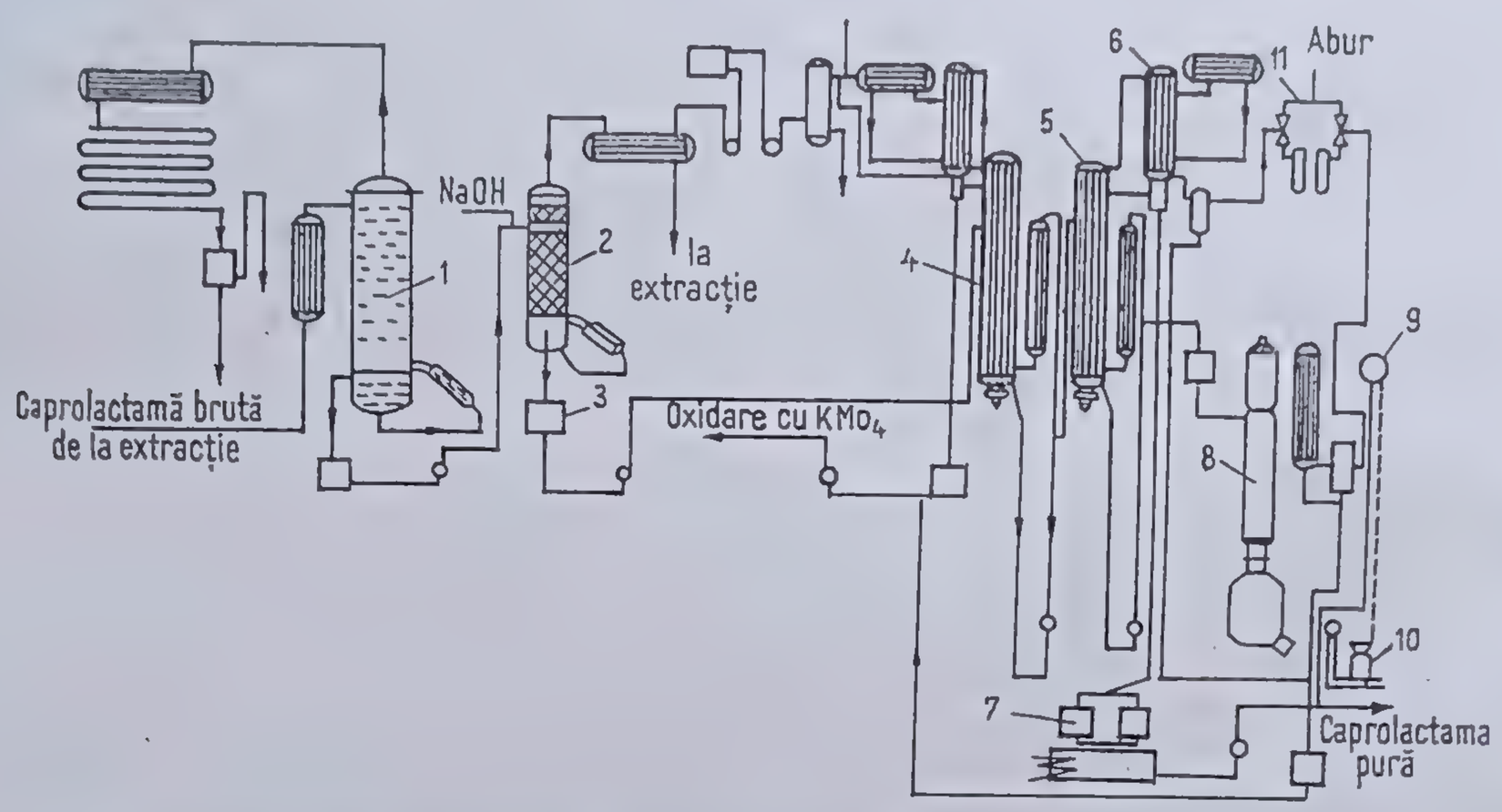


Fig. 5. Schema de principiu a unei instalații de purificare a caprolactamei:
1, 2 — coloane de distilare a benzenului; *3* — rezervor de lactamă brută; *4, 5* — coloane de distilare a lactamei; *6* — condensator pentru lactamă; *7* — rezervor pentru lactamă pură; *8* — coloană pentru recuperarea lactamei; *9* — valț de cristalizare a lactamei; *10* — cîntar pentru saci de lactamă; *11* — instalație de vid.

lației, ceea ce impune o exigență specială. Reacția este explicată prin legare de oxigen molecular, molecula de oxigen O = O trece din starea stabilă în stare activă (—O—O—), formă în care se leagă de molecula organică, formînd hidroperoxizi de tip R—C—OOH, care sînt instabili la temperatura de reacție și se descompun cu formare de ciclohexanol, ciclohexanonă și o serie de produși secundari. Prezența catalizatorilor favorizează descompunerea peroxidului intermediar. Se utilizează naftenat de cobalt dizolvat în ciclohexan. Gama produselor secundare la oxidarea ciclohexanului este mai mare. Oxidarea ciclohexanului se face în reactoare cu 4 secțiuni cu volum total de cca 80 m³ și timp de staționare de 25 — 30 min în prezență de naftenat de C_0. Insuflarea aerului de oxidare se face prin orificii de distribuire de 2 mm la o presiune de 8—9 atm. Nu se depășește 6 % conținut de O_2 în gazele de reacție, fiind pericol de explozie. Conversia ciclohexanului este 3—4 %, produsul nereactivat se recirculă. Prelucrarea produselor de oxidare pentru separarea ciclohexanonei prevede o fază de saponificare și mai multe trepte de distilare, în vederea diminuării pierderilor. O parte din reziduuri conținînd acizi bibazici nu poate fi recuperată în totalitate. Dată fiind importanța c. ca monomer, materie primă pentru o industrie de mari capacități pe plan mondial, cercetările și perfecționările în fabricarea c. au fost îndreptate continuu în direcția reducerii costurilor de fabricație și diminuării ponderii sulfatului de amoniu secundar. În medie, 1 t de c. produce 4,2 t de sulfat de amoniu (utilizat ca îngrășămînt solicitat numai pentru anumite soluri). Preocupările cercetătorilor și specialiștilor români în domeniu sînt orientate pentru : obținerea unor procedee nehidroxilaminice în vederea reducerii consumului de sulf; sinteza directă prin nitrozarea ciclohexanului în același scop și îmbunătățiri ale fazei de transpoziție pentru reducerea consumului de acid sulfuric; extinderea procedeului de obținere directă a ciclohexanonei. Firma SHIA a dezvoltat pe bază de toluen un procedeu de fabricare a c. utilizînd catalizator de Pd, după care se recuperează în circuit NH_3 și sulful prin descompunerea sulfatului de amoniu.

CAPRONIC, ACID ~ $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$, (acid hexanoic), masa mol. 116,16, lichid incolor cu miros rînced pătrunzător, p.t. — 3,9°C, p.f. 205,8°C, 100°C/10 mm Hg, 146°C/100 mm Hg, d_4^{15} 0,93136, d_4^{20} 0,922, n_D^{20} 1,4170, n_{He}^{15} 1,41878. Se găsește în stare naturală alături de acizii caprilic (octanoic) și caprinic (decanoic) în laptele și untul de capră. Se găsește ca ester în diverse uleiuri eterice și sub formă de gliceridă în grăsimi și uleiuri. În unt, conținutul de acid variază între 0,4 și 3 %, în uleiul de nucă de cocos și în uleiul de palmier 0,5—5 %, în uleiul de fuzel 12—25 %. A fost izolat prima dată de Chevreuil, în 1814, din grăsimile naturale. Unul din motivele mirosului degajat la rîncezirea grăsimilor comestibile este oxidarea acidului de către microorganisme la metil *n*-propil cetonă, care are un puternic miros pătrunzător neplăcut. Acidul capronic este puțin solubil în apă, 0,886 g/100 g apă la 20°C, 1,171 g la 60°C, dar se dizolvă bine în majoritatea solvenților organici uzuali. Solubilitatea apei în acid este : 2,21 % la —5,4°C, 4,73 % la 12,3°C, 7,57 % la 31,7°C și 9,7 % la 46,3°C. Sărurile alcaline ale acidului sînt ușor solubile în apă, sărurile alcalino-pămîntoase sînt mai greu solubile, iar sărurile metalelor grele sînt insolubile. Constanta de aciditate $K_a = 1{,}32 \cdot 10^{-5}$, conductanța echivalentă Λ_0 379, viscozitatea 3,23 cP la 20°C, căldura de ardere 831 kcal/mol. Industrial, se prepară prin oxidarea alcoolului *n*-hexilic sau prin saponificarea caronitrilului obținut la rîndul să din 1-pentanol. Se poate obține și plecînd de la bromura de *n*-butil prin metoda cu ester acetilacetic sau cu ester malonic :

$$CH_3(CH_2)_3Br + CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{NaOC_2H_5}$$

$$\rightarrow CH_3(CH_2)_3CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ H_2SO_4]{1.\ KOH} CH_3(CH_2)_4COOH$$

Se mai poate prepara prin oxidarea alcoolului caprilic (2-octanol) izolat din uleiul de castor. De asemenea se formează alături de acidul azelaic la oxidarea acidului linolic cu sulfat de crom (III). Prin hidrogenarea acidului sorbic pe catalizator de platină sau de nichel Raney rezultă cantitativ acidul capronic. Una din principalele sale utilizări este pentru obținerea hexilrezorcinolului, un germicid puternic, prin condensarea cu rezorcinol în prezență de clorură de zinc, urmată de reducerea cetonei formată intermediar. Caproații de fenil se izomerizează ușor la hexilfenoli și procedeul este

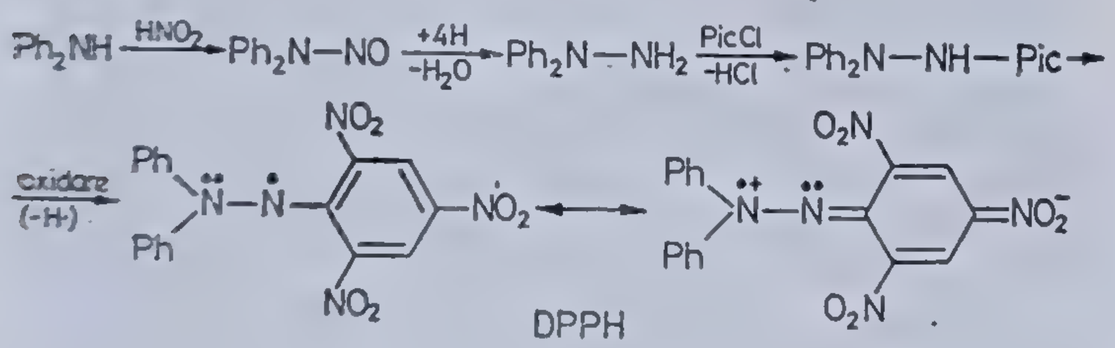
utilizat pentru introducerea grupei hexil în nucleul benzenic. Esterii acidului capronic, în special cei de etil, amil și alil, se utilizează ca arome de fructe în ind. alimentară și parfumerii.

Tabelul

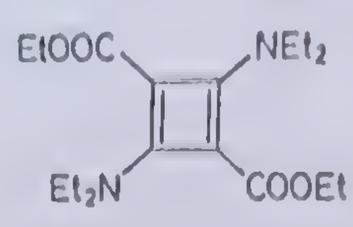
Proprietățile fizice ale unor esteri ai acidului capronic

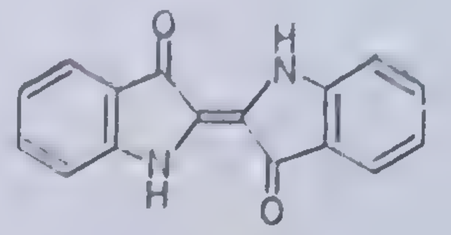
Ester	Masa mol.	p.t. °C	p.f. °C	d_4^{30}	n_D^{15}
metilic	130,11	−71,0	151,5	0,8893	1,40099
etilic	144,21	−67,5	167	0,8732	
n-propilic	158,24	−74	187,5	0,8587	1,41401
n-butilic	172,26	−63,1	207,7	0,85685	1,41877
n-amilic	186,17	−50	216,2	0,85526	1,42280
n-hexilic	200,19	−55,3	245,4	0,85414	1,42637
n-heptilic	214,20	−34,4	260,9	0,85330	1,42934
n-octilic	228,21	−28,4	275,2	0,85295	1,43256

CAPTO-DATIV, efect electronic stabilizant manifestat în compușii care au legate geminal (de același atom) o grupă atrăgătoare (acceptoare) și o grupă respingătoare (donoare) de electroni. Cazurile de stabilizare cele mai evidente se manifestă la radicalii liberi și la compușii antiaromatici. Prezența mai multor substituenți geminali electrono-donori stabilizează conjugativ cationii care au un orbital vacant; prezența mai multor substituenți geminali electrono-acceptori stabilizează conjugativ anionii care au un orbital dublu ocupat cu o pereche de electroni neparticipanți; efectul **c.-d.** de stabilizare a radicalilor liberi care au un orbital semiocupat este cazul intermediar între cele două precedente.
Unul din cei mai stabili radicali liberi cunoscuți este 2,2-difenil-2-pirilhidrazilul (DPPH), obținut de Goldschmidt și Renn în anul 1922 plecînd de la 1,1-difenilhidrazină și clorură de picril (PicCl):



Acest radical liber este o substanță violetă, cristalizată, stabilă la aer, care nu dimerizează nici în cristal, nici în soluție, chiar la 3 K. Cauza stabilizării este atît de natură sterică (impiedicarea sterică datorată celor două grupe nitro din pozițiile *orto*) cît și electronică (efect **c.-d.**): grupa picril este puternic atrăgătoare de electroni, în timp ce grupa Ph_2N este donoare de electroni. Cele două structuri limită prezentate pentru DPPH contribuie în măsură aproape egală la structura electronică, așa cum reiese din constantele de cuplare hiperfină din spectrul RES, practic egale pentru cei doi atomi hidrazilici de azot. Explorarea sistematică a acestor efecte a fost făcută de către A. T. Balaban și colaboratorii la radicalii azotului, începînd din 1961, variind donorii și acceptorii, iar la radicalii carbonului de către A. R. Katritzky (S.U.A., 1974) și H. G. Viehe (Belgia, 1979). Stabilizarea ciclobutadienei prin substituție capto-dativă a fost realizată de R. Gompper (R. F. Germania) prin prepararea derivatului ciclobutadienic cu două grupe esterice acceptoare și două grupe dialchilaminice donoare de electroni. Calcule mecanic-cuantice (M. D. Gheorghiu și R. Hoffmann) confirmă această stabilizare.





Efectul **c.-d.** se mai întîlnește și la stabilizarea altor structuri electronice, de exemplu dubla legătură centrală a indigoului (un compus cu mare stabilitate fotochimică), unde grupele NH sînt donoare iar grupele carbonilice sînt acceptoare. Sin. (engl). *push-pull*.

Bibl.: Balaban, A.T., ș.a. *Tetrahedron*, **13**, 258 (1961); Gompper, R. și Seybold, G. Angew. Chem., **80**, 804 (1968); Gheorghiu, M. D. și Hoffmann, R., *Rev. Roum. Chim*, **14**, 781 (1969); Balaban, A. T., *Rev. Roum. Chim.*, **16**, 725 (1971); Katritzky, A.R., ș.a., *J. Chem. Soc. Perkin* I, 1427 (1974); Viehe, H. G. ș.a. *Angew. Chem.*, **91**, 1028 (1979); *Bul. Inst. Politehnic Buc., Ser. Chim.-Metal.*, **43**, No. 4, 65 (1981).

CAPTURĂ K, proces care constă în aceea că un electron de pe stratul electronic *K* al atomului, în anumite condiții energetice ale dezintegrării beta, este captat în nucleul atomului respectiv de un proton, care, ca urmare a acestei capturi, se transformă în neutron, eliberînd totodată un neutrino:

$$p + e_k^- \rightarrow n + \nu.$$

Ca urmare a procesului de **c. K**, sarcina nucleului se micșorează cu o unitate, pe cînd masa nucleului rămîne nemodificată: $Z^A \rightarrow (Z-1)^A + \nu$. Locul rămas vacant al electronului provenit din stratul *K* captat de nucleu este ocupat de un alt electron de pe straturile învecinate sau mai îndepărtate stratului *K*, avînd loc o regrupare a electronilor prin treceri în salturi de pe un strat pe altul. Trecerea are loc cu degajare de energie (dat fiind că atomul de număr atomic *Z* are o energie proprie mai mare decît atomul nou format cu număr atomic $Z-1$), care apare sub forma radiației X de fluorescență a atomului $Z-1$, caracteristică stratului *K*. Dintre exemplele de transformări nucleare prin **c. K** menționăm:

$$^{49}_{23}V \rightarrow ^{49}_{22}Ti + \nu;\ ^{7}_{4}Be \rightarrow ^{7}_{3}Li + \nu;\ ^{53}_{25}Mn \rightarrow ^{53}_{24}Cr + \nu \text{ etc.}$$

Comparînd unele particularități ale dezintegrării β^+ cu cele ale procesului de **c. K** se pot face următoarele mențiuni: 1) Ambele procese au părți comune prin aceea că, urmare atît dezintegrării β^- cît și **c. K**, rezultă nuclee cu numărul atomic mai mic cu o unitate decît cel al nucleului inițial. 2) În ambele cazuri se emite cîte un neutrino. 3) În cazul dezintegrării β^+ (pozitronice), neutrinul emis de nucleu are un spectru continuu de energie, pe cînd în cazul **c. K** neutrinul este emis întotdeauna cu aceeași energie. 4) Pentru ca un proces de dezintegrare β^+ să aibă loc, este necesar ca masa izotopică a atomului inițial să fie mai mică decît masa izotopică a atomului inițial și mai mare decît masa izotopică a atomului derivat cu cel puțin două mase electronice (deci diferența energiei proprii să fie de cel puțin 1 022 MeV), pe cînd procesul de **c. K** poate avea loc (în cadrul dezintegrării β) dacă diferența de energii proprii este mai mică de de 1 MeV dar mai mare de 0,5 MeV. Deci, pentru ca procesul de **c. K** să fie posibil în mod spontan trebuie îndeplinită condiția ca raportul să fie pozitiv, adică $\Delta E > 0{,}511$ MeV și $M_i - M_{i-1} > m$.

CAPTURĂ NEUTRONICĂ, proces de capturare a neutronului de către nucleu. Neutronul, prin faptul că nu posedă sarcină, se poate ușor apropia de nucleul atomic și să pătrundă în el deoarece nu trebuie să învingă bariera de potențial coulombian din jurul nucleului. În acest fel, neutronul este capturat de către nucleu, avînd loc o *reacție nucleară de* **c. n.**. În funcție de energia neutronilor, pot avea loc diferite reacții nucleare cu neutroni. Majoritatea reacțiilor cu neutroni sînt reacții de tipul (n, γ), cînd nucleul unui atom oarecare capturează un neutron de energie sub 0,5 eV (neutron termic) transformîndu-se într-o stare excitată (nucleu compus). Prin capturarea neutronului numărul de masă al nucleului ciocnit crește cu o unitate, nuclidul rezultat, în cele mai multe cazuri, fiind radioactiv. Dezexcitarea are loc cu emisie de radiații gamma.

Secțiunea eficace a reacției de **c. n.**, la energii ale neutronilor sub 0,5 eV, devine apreciabil de mare, deoarece aceasta depinde de raportul w/v, unde w este probabilitatea de reacție și v este viteza (energia cinetică) a neutronilor. La viteze mici ale neutronilor, probabilitatea w tinde spre valori finite, devenind w_0, iar secțiunea eficace $\sigma \sim 1/v$. Se observă că neutronii termici la anumite energii pot provoca reacții nucleare (n, γ) a căror secțiune eficace devine maximă pentru un nucleu dat. Acest fapt se definește ca fiind o **c. n.** de rezonanță și ca are loc numai pentru intervale foarte înguste ale spectrului de energii ale neutronilor. Ca exemplu clasic servesc reacțiile nucleare de **c. n.** de rezonanță:

$$\sigma_{Cd(n,\gamma)} = 8 \cdot 10^{-25}\ m^2$$
$$\sigma_{Gd(n,\gamma)} = 22 \cdot 10^{-25}\ m^2$$
$$\sigma_{Sm(n,\gamma)} = 4{,}2 \cdot 10^{-25}\ m^2$$

V. și *Activare cu neutroni, Atomi de recul.*

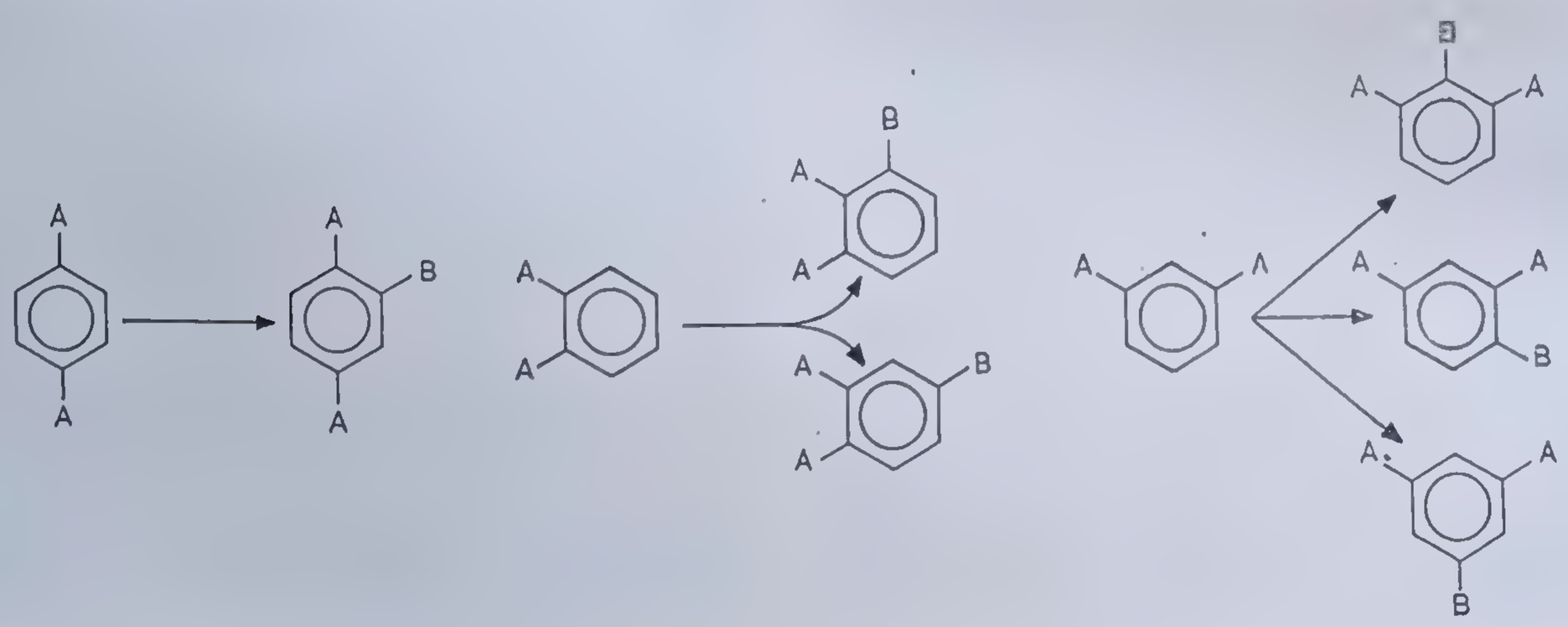
Bibl.: Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1976; Gălățeanu, I., *Procese și metode radiochimice în energetica nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1981; Ursu, I., *Fizica și tehnologia materialelor nucleare*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1982.

CARACTER AROMATIC, expresie care definește un ansamblu de proprietăți chimice și structurale ale unor compuși ciclici conjugați continuu. Termenul aromatic, atribuit inițial pe la mijlocul secolului trecut unor compuși cu miros plăcut care conțineau un sistem ciclic benzenic, a fost păstrat prin tradiție, dar a căpătat cu totul alt sens. Proprietatea odorantă a fost corelată inițial cu prima clasificare a chimiei organice în compuși alifatici și aromatici — primii avînd un raport H : C net superior față de ceilalți. Termenul aromatic exprimă în prezent o anumită stare electronică, care determină proprietățile specifice cuprinse sub numele de **c. a.** Proprietățile care constituie așa-numitul **c. a.** sînt: a) stabilitatea termodinamică exprimată prin energii de conjugare mari; b) caracter aparent saturat (neolefinic) manifestat prin stabilitate față de agenții oxidanți și reactivii tipici ai sistemelor cu duble legături, tendința marcată de a participa cu ușurință în reacții de substituție și nu de adiție; c) diamagnetism pronunțat și capacitatea de a susține un curent de ciclu indus diamagnetic, manifestat în spectrele ^{1}H-RMN prin dezecranarea protonilor exteriori din planul ciclului și prin ecranarea protonilor interiori din planul ciclului sau a unor protoni menținuți prin geometria moleculei deasupra acestui plan; d) egalizarea pronunțată a lungimii legăturilor C—C din molecula plană; legăturile au lungime intermediară între cea a legăturilor simple și duble.

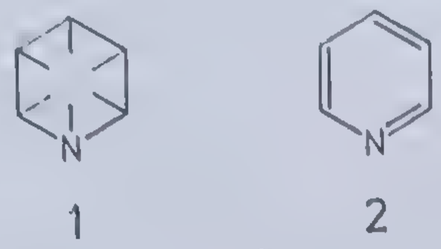
Istoric. După descoperirea benzenului, metilderivaților acestuia, naftalinei și a altor hidrocarburi din aceeași clasă (v. *Benzen*) a devenit clară diferența calitativă între reactivitatea compușilor de acest tip și a celor alifatici, care erau fie saturați, dînd numai reacții de substituție, fie nesaturați, dînd preponderent reacții de adiție. În tratatul lui Kekulé de chimie organică s-au împărțit prima dată substanțele organice în alifatice și aromatice, termen care denota un anumit timp de reactivitate, de ex. substituție, prin acțiunea amestecului nitrant ori prin acțiunea Cl_2 sau Br_2 în prezența halogenurilor ferice, și adiție doar în condiții diferite și drastice.

Formulele benzenului (Kekulé) și naftalinei (Erlenmeyer) au permis explicarea și prevederea posibilităților de izomerie la compușii aromatici. Metoda „absolută" pentru stabilirea structurii derivaților disubstituiți $C_6H_3A_2$ ai benzenului, folosită la finele secolului trecut de către Körner, consta în trisubstituția acestora, de ex. prin nitrare ($B = NO_2$), și numărarea izomerilor, indiferent de proporția în care se formează acești izomeri: în caz că rezulta un singur compus trisubstituit $C_6H_3A_2B$, structura inițială era *para*; în cazul formării a doi izomeri era *orto*; iar în cazul cînd rezulta trei izomeri, era *meta*.

Bamberger a remarcat asemănarea dintre comportarea chimică a hidrocarburilor înrudite cu benzenul și reactivitatea unor compuși heterociclici cum erau piridina **2**, pirolul **4** și tiofenul **5** (acesta din urmă este atît de asemănător ca proprietăți fizice și chimice cu benzenul, încît mult timp benzenul izolat din gudroanele de la cocsificare era însoțit de tiofen, pînă cînd această impuritate a fost descoperită și elucidată de către V. Mayer). Bamberger explica această asemănare prin formule care prefigurau sextetul aromatic de electroni, de ex. **1** și **3**. Odată cu clarificarea naturii electronice a covalenței, Robinson (Anglia) a introdus denumirea de sextet de electroni, iar Ingold a determinat pe cale chimică și spectrală,

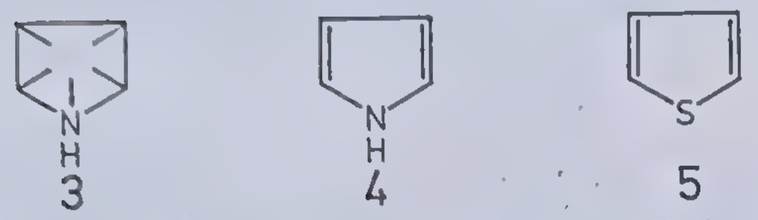


folosind benzeni deuteraţi (spectre de absorbţie în infraroşu), simetria hexagonală a moleculei benzenului în starea fundamentală.



1 2

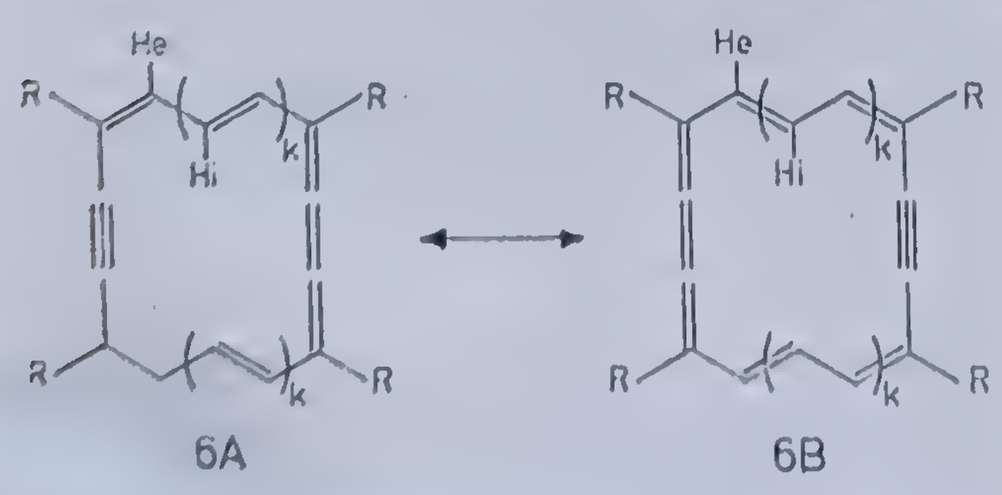
Piridină



3 4 5

Pirol Tiofen

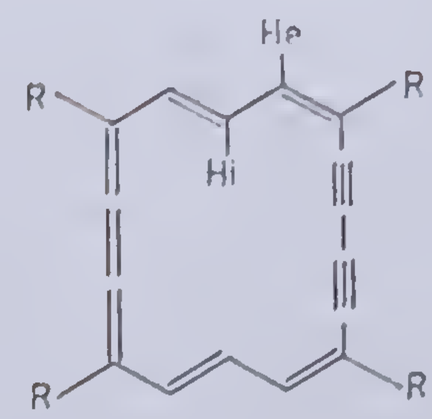
În Germania, Willstätter testase ipoteza valenţelor parţiale a lui Thiele, după care toate ciclopolienele conjugate ar fi trebuit să fie aromatice, şi constatase că ciclooctatetraena era nearomatică, iar ciclobutadiena nu a putut fi obţinută, bănuindu-se a fi nestabilă. Toate aceste observaţii au fost explicate pe baze mecanic-cuantice de către E. Hückel care a demonstrat că pentru apariţia caracterului aromatic, condiţia necesară şi suficientă este prezenţa a $4n + 2$ electroni π conjugaţi continuu într-o moleculă ciclică plană sau aproape plană (regula lui Hückel, cu $n = 0, 1, 2, \ldots$). După 1945, M.J.S. Dewar a demonstrat experimental justeţea teoriei lui Hückel prin explicarea stabilităţii cationilor de tropiliu cu 7 atomi (sărurile de tropiliu au fost prima dată preparate de Doering) şi a dat un standard mai corect pentru energia de conjugare. În timp ce cationii de tropiliu corespund valorii $n = 1$ din regula Hückel (sextet de electroni π), valoarea $n = 0$ duce la săruri de ciclopropeniliu preparate de Breslow. Invers, anioni stabili cu ciclu de 5 atomi ($n = 1$) erau cunoscuţi de mult datorită lui Thiele, iar Katz a preparat anioni ai ciclononatetraenei ($n = 2$). Invers, prezenţa a $4n$ electroni π conjugaţi într-un ciclu plan duce la o destabilizare a moleculei (caracter antiaromatic) şi la apariţia unui curent de ciclu paramagnetic indus, care se manifestă în spectrele ^{1}H-RMN prin deplasări chimice opuse celor aromatice. O ilustrare pregnantă a manifestărilor magnetice ale c.a. o oferă spectrele ^{1}H-RMN ale dehidroanulenelor cu R = *terţ*-butil obţinute de Nakagawa. Substanţele aromatice cu $k=1$ (tetradehidro [14]anulena) şi $k = 2$ (tetradehidro [18] anulena) pentru care se indică două structuri limită de rezonanţă **6A** şi **6B**, au protonii interni (H_i) puternic ecranaţi în spectrele ^{1}H-RMN ($\delta = -0{,}7$ ppm pentru $k=1$ şi $-3{,}42$ ppm pentru $k=2$), iar cei anulenici exteriori ciclului (H_e) sînt puternic dezecranaţi



6A 6B

k=1 Tetradehidro -[14]anulena

k=2 Tetradehidro -[18]anulena



7

Hexadehidro -[16]anulena

($\delta = 7{,}3 - 8{,}6$ ppm pentru $k = 1$ şi $\delta = 9{,}9$ ppm pentru $k = 2$). Invers, în hexadehidro-[16] anulena **7** protonii interiori sînt dezecranaţi ($\delta = 17{,}1$ ppm) iar cei exteriori sînt ecranaţi ($\delta = 4{,}17$ ppm). V. *Aromaticitate*.

CARAMELIZARE, transformare a zaharozei şi a altor zaharide în urma încălzirii la temperaturi mai ridicate, care duce la un produs de culoare brună, *caramelul*, un amestec complex de compuşi necristalizabili. În primele etape ale procesului de **c.**, prin reacţii de deshidratare, ia naştere hidroximetilfurfurolul. Acesta suferă în continuare diferite transformări, încă puţin cercetate, între care şi polimerizări, ce duc la formarea de pigmenţi bruni. (V. şi *Zaharide, Zaharoză, Furfurol*).

CARAT, unitate de măsură utilizată spre a evalua fie conţinutul relativ de aur într-un aliaj de aur, fie greutatea diamantelor sau a altor pietre preţioase. În primul caz, se exprimă sub formă de părţi de aur la 24 de părţi de aliaj. De exemplu, aurul de 18 **c.** conţine 18 părţi de aur din 24 de părţi de aliaj. Ca unitate de măsură a greutăţii pietrelor preţioase, **c.** este egal cu 200—206 mg. V. şi *Aliaje, Diamant*.

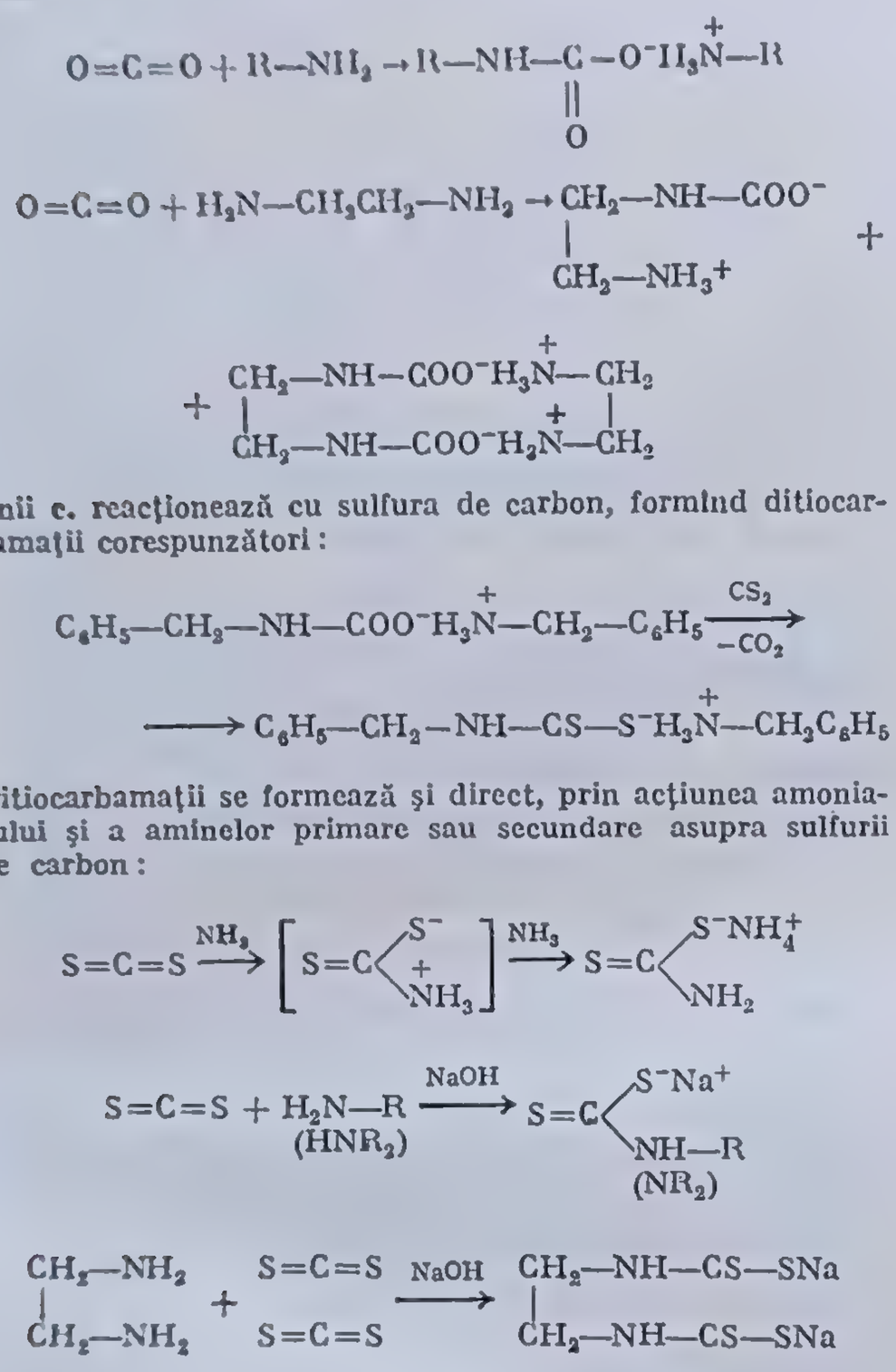
CARBAMAŢI, săruri sau esteri ai acidului carbamic. Deşi acidul carbamic $H_2N—COOH$ nu este stabil, sînt cunoscute o serie de săruri ale sale cu diferite grade de stabilitate. Prin acidulare, aceste săruri se descompun imediat, cu formare de dioxid de carbon şi amoniac. Un reprezentant important care apare şi în unele procese industriale este carbamatul de amoniu, $H_2N—COO^-NH_4^+$. Acesta se formează ca produs secundar la fabricarea carbonatului de amoniu şi este intermediar în sinteza industrială a ureei. Se formează din dioxid de carbon şi amoniac, în fază gazoasă, în amoniac lichid sau într-un solvent ca alcool:

$$O=C=O + 2\,NH_3 \rightleftarrows H_2N—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O^-NH_4^+$$

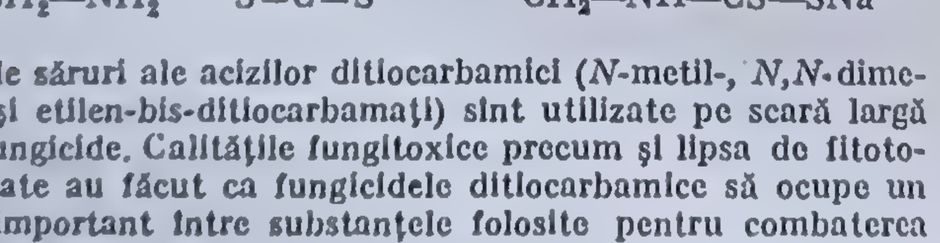
Prin încălzire, sub presiune normală, la 70°C, carbamatul de amoniu disociază practic complet în componente; dacă încălzirea are loc sub presiune ridicată (50—100 atm) şi la temperatura de 130...140°C, se formează uree:

$$H_2N—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O^-NH_4^+ \xrightarrow[50\ atm]{140°C} H_2N—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—NH_2 + H_2O$$

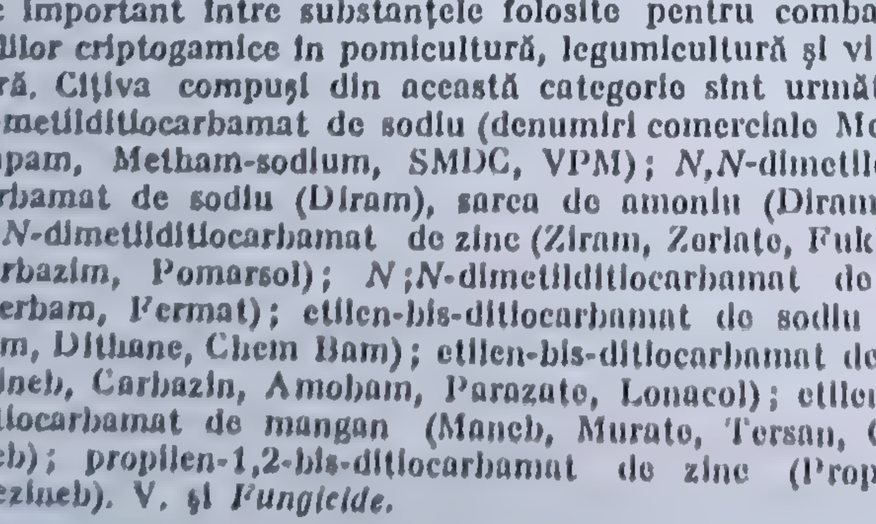
Expunerea la aer şi umezeală duce la transformarea carbamatului de amoniu în carbonat de amoniu. În reacţiile anterioare înlocuirea amoniacului cu amine conduce la c. *N*-substituiţi, iar cu etilendiamină se formează un c. intramolecular:



Unii c. reacţionează cu sulfura de carbon, formînd ditiocarbamaţii corespunzători:



Ditiocarbamaţii se formează şi direct, prin acţiunea amoniacului şi a aminelor primare sau secundare asupra sulfurii de carbon:

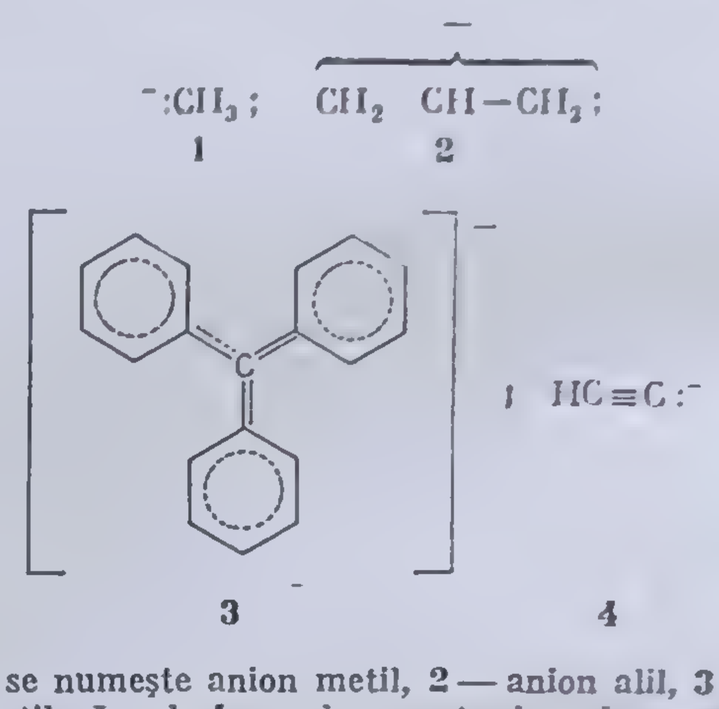


Unele săruri ale acizilor ditiocarbamici (*N*-metil-, *N,N*-dimetil- şi etilen-bis-ditiocarbamaţi) sînt utilizate pe scară largă ca fungicide. Calităţile fungitoxice precum şi lipsa de fitotoxicitate au făcut ca fungicidele ditiocarbamice să ocupe un loc important între substanţele folosite pentru combaterea bolilor criptogamice în pomicultură, legumicultură şi viticultură. Cîţiva compuşi din această categorie sînt următorii: *N*-metilditiocarbamat de sodiu (denumiri comerciale Metam, Vapam, Metham-sodium, SMDC, VPM); *N,N*-dimetilditiocarbamat de sodiu (Diram), sarea de amoniu (Diram A); *N,N*-dimetilditiocarbamat de zinc (Ziram, Zerlate, Fuklasin, Carbazim, Pomarsol); *N,N*-dimetilditiocarbamat de fier (Ferbam, Fermat); etilen-bis-ditiocarbamat de sodiu (Nabam, Dithane, Chem Bam); etilen-bis-ditiocarbamat de zinc (Zineb, Carbazin, Amobam, Parazate, Lonacol); etilen-bis-ditiocarbamat de mangan (Maneb, Murate, Tersan, Chem Neb); propilen-1,2-bis-ditiocarbamat de zinc (Propineb, Mezineb). V. şi *Fungicide*.

Esterii acidului carbamic v. *Uretani*.

CARBANIONI ($R_3C:^-$), intermediari reactivi de reacţie, posedînd la un atom de carbon o pereche de electroni nepartiţipanţi şi o sarcină negativă. Sînt izoelectronici cu aminele, $:NR_3$, cu care seamănă structural şi, în multe privinţe, ca reactivitate.

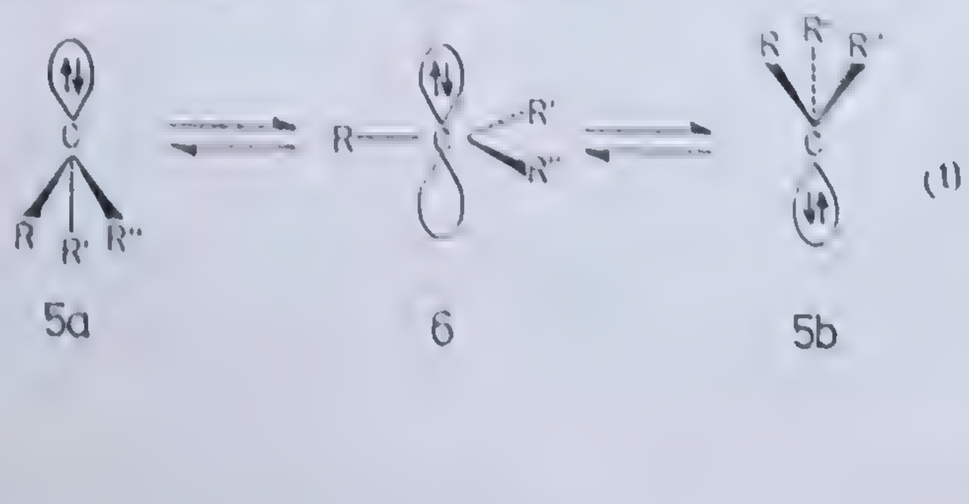
Nomenclatură şi scurt istoric. C. sînt în general denumiţi după denumirea radicalului din care provin formal:



Astfel, **1** se numeşte anion metil, **2** — anion alil, **3** — anion trifenil-metil. Ionul **4** se denumeşte ion de acetilură. C. sînt conţinuţi într-o formă mai mult sau mai puţin ionizată în derivaţii organo-metalici şi primele reacţii ale acestora au fost studiate pe aceşti derivaţi. Astfel, dietil-zincul a fost obţinut în 1849 de către E. Frankland, iar A. M. Butlerov a utilizat aceşti compuşi în sinteze de alcooli izomeri (1863), în scopul demonstrării teoriei structurii, formulată de acesta cu puţin înainte (1861). Compuşii organo-magnezieni, atît de mult utilizaţi în sinteza organică, au fost studiaţi de V. Grignard începînd din 1900. Totuşi, trebuie avut în vedere că nu toţi compuşii organo-metalici sînt ionizaţi. Se consideră de obicei că în cazul derivaţilor metalici ai metalelor din grupele I şi II principale în soluţie apar perechi intime de ioni, $R:^-M^+$. Şi în cazul acesta însă (de exemplu compuşii litiului) legătura carbon metal poate să aibă un pronunţat caracter covalent. Chimia c. propriu-zisă s-a născut odată cu observaţia că anumiţi compuşi organici, cum ar fi nitroderivaţii primari, esterul acetilacetic etc. se comportă ca pseudo acizi dizolvîndu-se încet în baze (Geuther, 1863; Hollemann Hantzsch, Konovalov, 1896). Studii teoretice de pionierat în domeniul aciditătii compuşilor organici au fost întreprinse mult mai tîrziu de către J. B. Conant şi G. H. Wheland (1932). Formularea teoriei simple a orbitalilor moleculari cu aplicaţii în chimia organică (E. Hückel, 1931) a constituit un important pas în înţelegerea aciditătii unor hidrocarburi şi mai ales a efectelor de stabilizare a c. Aplicarea metodelor stereochimice în studiul reacţiilor catalizate de baze, ca de exemplu halogenarea, deuterarea şi racemizarea cetonelor optic active (C. L. Wilson, 1936) a dus la fundamentarea conceptului de c. drept intermediari în reacţii organice. Măsurători cinetice ale reacţiilor de schimb izotopic hidrogen-deuteriu (A. I. Satenştein, J. Hine, 1950) au completat imaginea despre aceşti intermediari. Studii ulterioare ale lui D. J. Cram, A. Streitwieser, P. R. Schleyer etc. constituie importante contribuţii în domeniul chimiei c. şi a reacţiilor în care aceştia sînt implicaţi.

Clasificare. C. pot fi clasificaţi după structura şi stabilitatea lor în următoarele clase:

C. *piramidali*. Derivă formal de la hidrocarburile saturate, prin extragerea unui proton, cel mai simplu reprezentant al acestora fiind anionul metil, **1**. Structura lor, **5**, este piramidală, asemănătoare cu a amoniacului:



Calculele arată că între structura piramidală 5 (hibridizare sp^3 la atomul central) și structura trigonală 6 (hibridizare sp^2) există o barieră mică de energie (între 6 și 12 kcal/mol), ceea ce face ca racemizarea c. chirali 5 să se producă foarte rapid. Determinarea experimentală a acestor bariere de energie, folosind compuși organo-metalici, a indicat însă valori mult mai mari decît valorile teoretice, ceea ce a fost atribuit caracterului de legătură covalentă în acești compuși (J. D. Roberts și colab., 1965).

C. *polienici aciclici*. Cel mai simplu reprezentant este anionul alilic **2**. Au structuri plane, sarcina electrică fiind delocalizată peste atomii polienici. Potrivit calculelor Hückel simple, energia de delocalizare (ED) crește cu numărul atomilor de carbon din sistem. Exprimarea acestei energii în unități β indică următoarele valori ale ED :

	n :	0	1	2	3
$^-:CH_2-(CH=CH)_nCH=CH_2$	ED				
	(unități β)	0,82	0,992	1,067	1,110

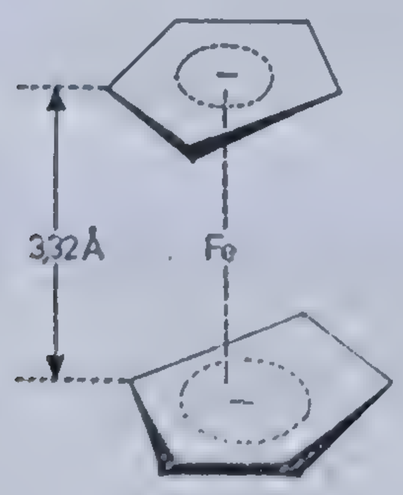
Energiile de delocalizare au aceleași valori pentru carbocationi și radicali liberi. Dacă însă se ține seama de numărul de electroni π din sistem (ED per electron π), c. sînt mai puțin stabili decît speciile cationice corespunzătoare.

C. *polienici ciclici*. După numărul de electroni π din sistem, după Hückel, aceștia pot fi aromatici dacă numărul de electroni π este $4n + 2$ ($n = 0, 1, 2$ etc.) sau antiaromatici, dacă numărul de electroni π este $4n$. Un exemplu de anion aromatic este anionul de ciclopentadienil **7** (cu un număr de 6 electroni $\pi = 4\times1 + 2$) iar un cation antiaromatic tipic este anionul de ciclopropenil, **8** (4 electroni π) :

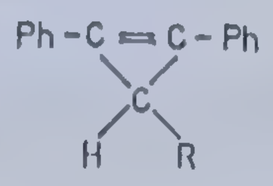
7

8

Faptul că ciclopentadiena, un compus nesaturat similar butadienei, se condensează cu compuși carbonilici în cataliză bazică pentru a forma fulvene, fusese observat de multă vreme (J. Thiele, 1900). Obținerea de complecși aromatici cu metale tranziționale, cum ar fi ferocenul **9** (P. L. Pauson, 1951) a permis stabilirea experimentală a caracterului aromatic al acestui anion :



9

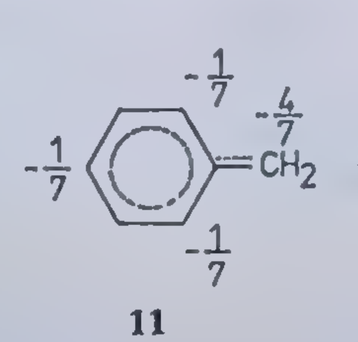


10

Nu s-a reușit pînă în momentul de față obținerea carbanionului **8**. Studii de schimb izotopic pentru ciclopropene substituite în poziția 1 cu substituenți care ușurează extragerea unui proton (**10**, cu X = COOR, COPh, SO_2Ph etc.) au arătat că schimbul izotopic se produce cu viteze de 10^3 — 10^4 ori mai lente decît vitezele observate pentru compuși ciclopropanici corespunzători (H. Breslow). Chiar și în aceste exemple se admite că schimbul evită formarea unui anion antiaromatic de tip 8, electronii fiind respinși în substituentul din poziția 1 în acest scop.

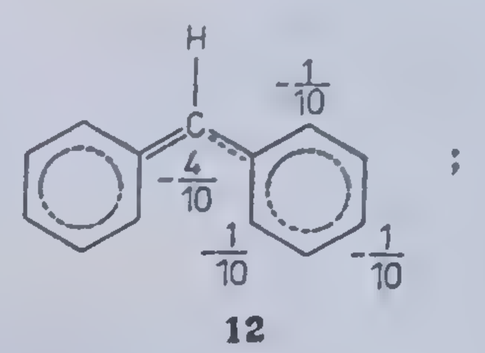
C. *vinilici și acetilenici*. Anionii vinilici se obțin ușor și sînt stabili (E. A. Braude, 1950). Acetilurile prezintă o stabilitate mai mare decît aceștia, în acord cu aciditatea mai mare a acetilenei în comparație cu a etenei.

C. *aril și poliarilmetanici*. Un exemplu îl constituie anionul de trifenilmetil **3**. Ca și în cazul c. polienici cu care sînt înrudiți, stabilitatea crește cu numărul nucleelor aromatice legate de nucleu. Repartiția sarcinii la atomul de carbon central, potrivit calculelor Hückel, este



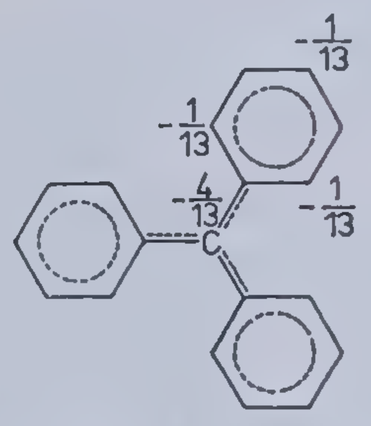
11

;



12

;



3

Cationul benzilic, deși asemănător în multe din comportările sale cu cationul alilic (de exemplu, ED = 0,721 β), este mult mai puțin stabil decît acesta din urmă, dacă se ține seama de numărul de electroni π.

C. *stabilizați prin grupe carbonil și similare acestora* (C=NR, COOR, CN etc.). Sînt c. plani, în care stabilizarea se face prin conjugare $p-\pi$, la fel ca în anionii alilici și benzilici :

$$O=C-CH_2:^- \leftrightarrow {}^-:\ddot{O}-C=CH_2 ;$$

13

$$RN=C-CH_2:^- \leftrightarrow R\bar{\ddot{N}}-C=CH_2$$

14

Asemenea specii joacă un rol important în multe reacții chimice, cum ar fi reacțiile de condensare, reacțiile de halogenare etc. Carbonilcarbanionii (**13**, R = alchil, aril) sînt mult mai stabili decît alcoxicarbonilcarbanionii (**13**, R = R'O).

C. *substituiți cu heteroatomi sau grupe heteroatomice*.

$$^-:CCl_3 ; \quad R-\bar{C}H-N\begin{matrix}^{+}\\ \\ \end{matrix}\begin{matrix}O^-\\ O\end{matrix} \leftrightarrow R-CH=N\begin{matrix}^{+}\\ \\ \end{matrix}\begin{matrix}O^-\\ O^-\end{matrix} ;$$

15 **16**

$$R_2P(O)-\bar{C}HRR$$

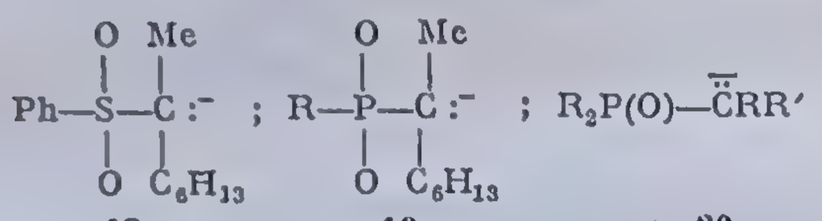
17

Anionul triclorometil **15** și în general anionii trihalometil $^-:CXYZ$ (X, Y, Z halogen diferit însă de fluor) sînt stabilizați de către heteroatom prin acomodarea electronilor nepartici-

panţi de la carbon într-un orbital *d* al halogenului. În c. **16**, stabilizarea se realizează prin conjugare $p-\pi$, deşi în cazul acesta calculele arată că sarcina este complet deplasată la oxigen (anionul formei *aci* a nitroalcanului). Ar trebui în consecinţă ca aceşti anioni să nu fie consideraţi c., aşa cum nu sînt consideraţi anionii acizilor carboxilici. Totuşi, spre deosebire de aceştia din urmă, anionii **16** dau reacţii specifice ale c. la atomul de carbon, ceea ce justifică încadrarea lor în această clasă. La c. **17** stabilizarea se face atît prin conjugare $p-\pi$ cît şi prin utilizarea orbitalilor *d* de către heteroatom.

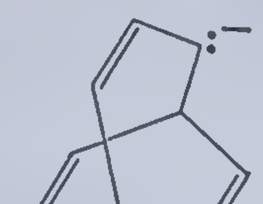
C. **17** sînt similari ilidelor fosforului, $R_3\overset{+}{P}-\overset{-}{\ddot{C}}HR' \leftrightarrow R_3P{=}CHR'$, dînd ca şi acestea reacţia Wittig de obţinere a alchenelor.

C. *configurativ stabili*, o clasă înrudită cu precedenta. Spre deosebire de c. substituiţi cu grupe heteroatomice, aceştia prezintă bariere înalte de energie în racemizare, reţinînd configuraţia precursorilor lor. Conţin grupe cu S sau P. D. J. Cram şi colab. au stabilit menţinerea chiralităţii c. **18** şi **19**, în care numărul atomilor de O de la heteroatom este



18 **19** **20**

par. Grupe heteroatomice cu un număr impar de atomi de oxigen, cum este cazul în c. **20**, nu conferă stabilitate configurativă.



21

Anioni bicicloaromatici şi bicicloantiaromatici. Conform teoriei lui M. J. Goldstein, anionii biciclici cu un număr de $4n$ electroni (de exemplu, **21**) sînt aromatici şi antiaromatici, dacă au $4n+2$ electroni.

Anioni radicali, dianioni etc. Astfel de specii anionice sînt implicate de multe ori în reduceri (v. şi *Radicali liberi*).

Generare

Prin transfer de electroni:

$$R\cdot + e^- \rightleftharpoons R:^- \qquad (2)$$

Reacţia (2) poate fi realizată în diverse moduri: 1) În caz că radicalul liber este stabil şi izolabil, ca în cazul radicalilor de tipul trifenilmetililor ($Ar_3C\cdot$), prin reacţia acestora cu metale alcaline

$$(C_6H_5)_3C\cdot + Na\cdot \rightarrow (C_6H_5)_3C:^- Na^+ \qquad (3)$$

2) Radicalul liber şi anionul sînt generaţi în aceeaşi reacţie din precursori potriviţi. Cel mai frecvent aceştia sînt compuşi halogenaţi:

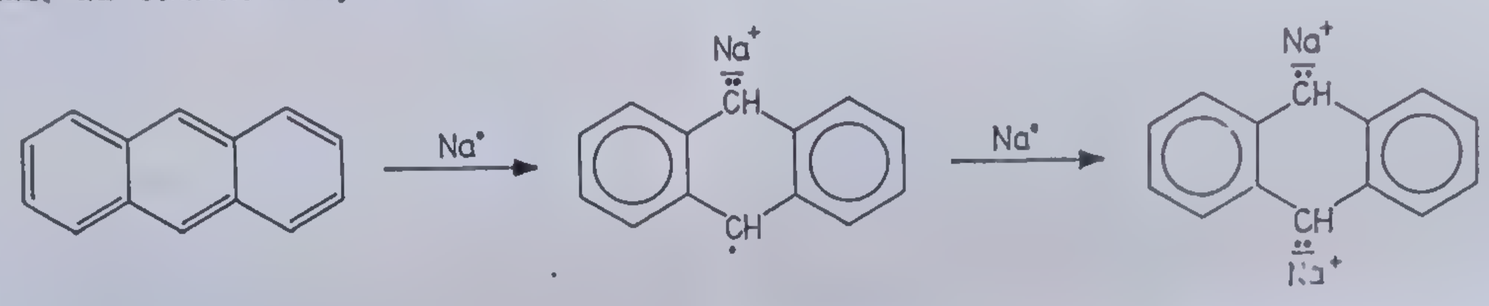
$$R{-}X + M^I \longrightarrow M^IX + R\cdot \xrightarrow{M^I\cdot} R:^- M^{I+} \qquad (4)$$

Reacţia (4) constituie metoda obişnuită de metalare în caz că M este Li, Mg, Al etc. În cazul metalelor alcaline reactive, Na sau K, reacţia nu duce decît rareori la compuşi organometalici. Aceştia reacţionează cu compusul halogenat, formînd o hidrocarbură:

$$R:^-M^+ + R{-}X \rightarrow MX + 2R\cdot \rightarrow R{-}R \qquad (5)$$

Reacţia (5) indică reversibilitatea procesului de transfer de electroni (2), uşurinţa cu care c. pot fi oxidaţi. Din această cauză, în reacţia de obţinere a compuşilor metalelor alcaline prin reacţia (4) aerul trebuie exclus cu cea mai mare grijă din sistem pentru evitarea pericolului de aprindere. Reacţia (5) poate fi evitată în cazul obţinerii compuşilor sodiului prin reacţia (4), dacă se folosesc derivaţi cloruraţi, puţin reactivi.

3) Precursori de radicali şi anioni sînt hidrocarburi nesaturate sau hidrocarburi aromatice. Reducerea se poate face cu metale alcaline, de exemplu:

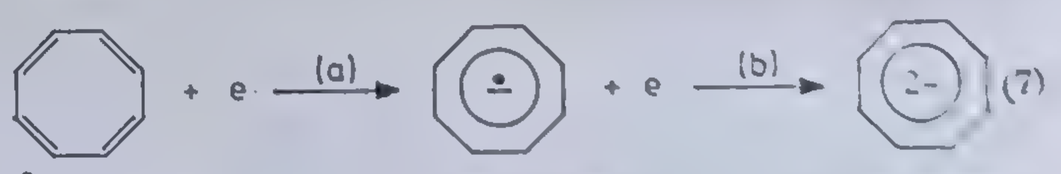


Anion radical (albastru închis) — Diradical (violet)

sau se poate face polarografic. În acest din urmă caz, între potenţialul de semiundă ($\varepsilon_{1/2}$) şi coeficientul m_{m+1} corespunzător energiei orbitalului molecular vacant inferior ($\varepsilon_{LUMO} = \alpha + m_{m+1}\beta$) se stabileşte o relaţie liniară:

$$\varepsilon_{1/2} = -(\alpha_0 + m_{m+1}\beta_0) + \text{const} \qquad (6)$$

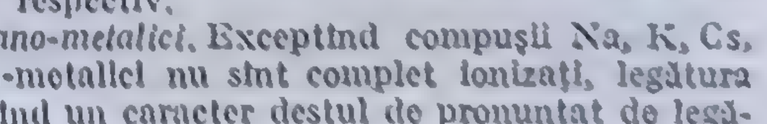
Prin această metodă iau naştere radicali-anioni şi dianioni. Uneori, oprirea la faza radical-anion nu este posibilă, ca în exemplul



8 electroni, nearomatică — radical-anion nearomatic — 10 electroni, aromatic

Transferul primului electron la ciclooctatetraena nearomatică (4×2 electroni) va duce la radical-anionul mai instabil decît substanţa iniţială. Prin procesul (7b) se obţine un sistem de 10 electroni, care conform regulei lui Hückel este aromatic. Oprirea după prima etapă (7a) nu va fi posibilă, se obţine direct dianionul respectiv.

Din compuşi organo-metalici. Exceptînd compuşii Na, K, Cs, compuşii organo-metalici nu sînt complet ionizaţi, legătura carbon metal avînd un caracter destul de pronunţat de legătură covalentă. Funcţie de natura metalului şi a mediului



22a **22b**

de reacţie se poate stabili echilibrul (8). Astfel, derivaţii litiului generaţi prin reacţia (4) în hidrocarburi la temperatură joasă se găsesc practic numai în forma neionizată **22a**: compuşii organo-magneziені, obţinuţi în eteri, mult mai polari, conţin perechi de ioni **22b** solvataţi de molecule de eter. Deosebirea dintre cele două forme se poate face prin studii stereochimice. În acest scop, compusul organo-metalic este generat dintr-un precursor optic activ, cu centrul de

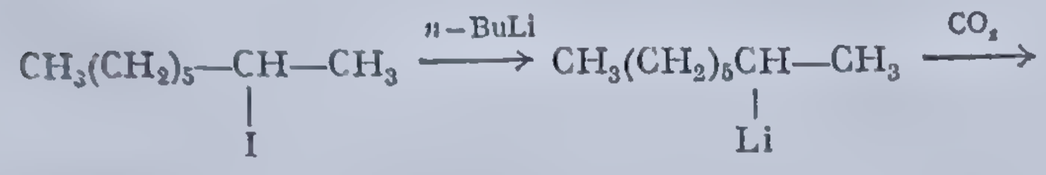
chiralitate situat la centrul de reacţie. Metalarea se poate face fie prin reacţia (4), fie prin reacţiile (9) sau (10):

$$RR'R''C{-}X + n\text{-}BuLi \rightarrow RR'R''CLi + n\text{-}Bu{-}X \qquad (9)$$

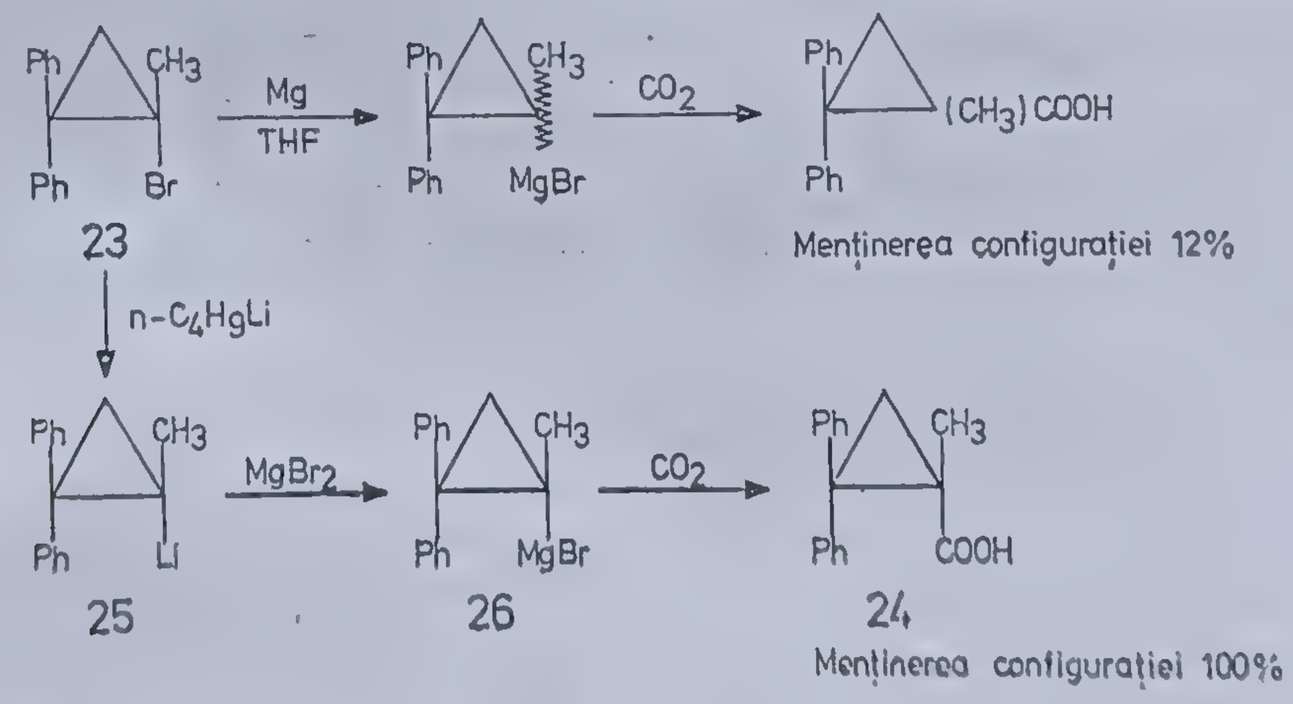
$$RR'R''CLi + M^{I}X \rightarrow RR'R''CM^{I} + LiX \qquad (10)$$

M^{I}, metal monovalent sau rest de metal, de ex., ^{+}MgX, ^{+}HgX etc.

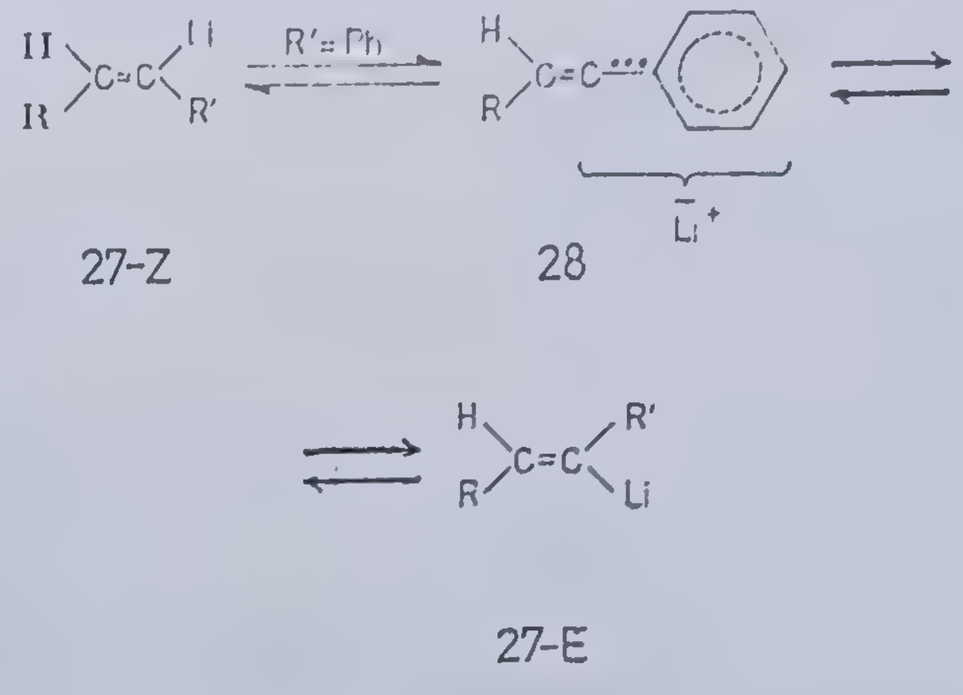
Efectuarea unei reacţii de substituţie electrofilă (SE) cu compusul organo-metalic, de exemplu carbonatarea cu CO_2, poate duce la un produs optic activ, indicînd o reacţie SE2 a compusului organic neionizat, **22***a*, sau poate duce la un racemic, ceea ce se interpretează prin implicarea speciei **22***b* în proces (reacţie SE1). Astfel, R. L. Letsinger a adus o dovadă în sprijinul unui echilibru (8) deplasat spre forma covalentă, **22***a*:



Reţinerea activităţii optice a 2-iodoctanului are loc în proporţie de 20%. Pierderea activităţii optice se consideră că are loc în special în reacţii de tip (4) şi mai puţin în reacţiile (9) şi (10). O dovadă în acest sens o constituie transformarea bromociclopropanului **23** în acidul carboxilic **23**, prin următoarea succesiune de reacţii:



În tratarea lui **23** cu Mg în THF se obţine în final un acid **24**, în care activitatea optică iniţială s-a păstrat numai în proporţie de 12%. Faptul că derivatul organo-magnezian **26**, preparat prin intermediul compusului organo-litic **25**, duce la un acid în care configuraţia optică iniţială s-a păstrat în întregime arată că reacţiile **23** → **25** → **26** → **24** sînt toate stereospecifice şi că şirul de reacţie implică specii organo-metalice covalente. Pierderea în parte a activităţii optice în prima cale (**23** → **26** → **24**) trebuie să se producă în reacţia de metalare de tip (4). Folosirea compuşilor organo-metalici drept surse de c. depinde nu numai de natura metalului ci şi de ceea a radicalului organic. Astfel, derivaţii vinilici ai litiului **27** sînt configurativ stabili (nu se izomerizează *cis* — *trans*) dacă R este H sau alchil, dar sînt configurativ instabili, chiar la —40°, dacă R este fenil:



Ionizarea este favorizată în acest caz de formarea c. delocalizat **28**.

Prin deprotonarea compuşilor organici. D. J. Cram a introdus denumirea de „acid carbon" pentru compuşii organici R—H care pot reacţiona cu o bază pentru a forma un c.:

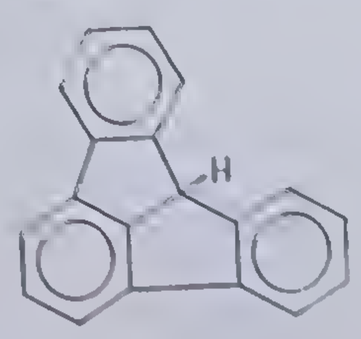
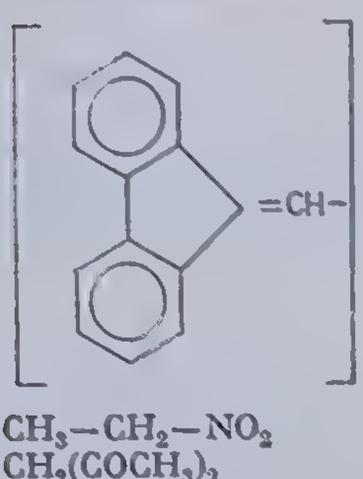
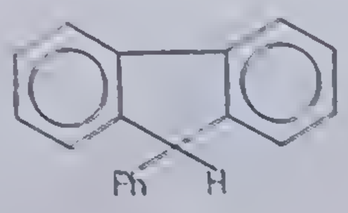
$$R{-}H + :B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R:^{-} + HB^{+} \qquad (11)$$

Aciditatea compuşilor organici exprimată prin valori pK_a ($K_a = k_1/k_{-1}$) variază între limite foarte largi (tabelul 1).

Valorile pK_a pot fi determinate conform reacţiei (11), folosind baze de tării diverse, fie în solvenţi protici (apă, alcooli) fie în solvenţi aprotici dipolari (de exemplu dimetilformamidă, DMF). Valoarea de cca 14—15 pentru ciclopentadienă s-a apreciat din faptul că aceasta se metalează cu MeONa—MeOH, dar nu se metalează cu fenoxid de sodiu. Pentru acizi carbon cu aciditate foarte mică, compararea aciditătilor acestor compuşi se poate face măsurînd aşa-numita aciditate cinetică (k_1 în ecuaţia (11)). Aceasta poate fi uşor determinată prin reacţii de schimb izotopic folosind baze puternice, cum ar fi ciclohexilamidura de litiu. Compararea aciditătilor termo-

Tabelul 1

Valori pK_a ale unor compuşi organici

Compus organic R—H	pK_a	Compus organic	R—H	pK_a
$CH(CN)_3$	−5		(Fluorad)	11
$CH(NO_2)_3$	0			
$CH(SO_2CH_3)_3$	0			
$CH(NO_3)_3$	4			
$CH(COCH_3)_3$	6			
	6,2	$CH_2(CN)_2$		12
		Ciclopentadienă		14—15
		$Ph—CO—CH_3$		18
				19
$CH_3—CH_2—NO_2$	8,5			
$CH_2(COCH_3)_2$	9			
CH_3COCH_2COOR	10,7			
$CH_3—NO_2$	11	$Ph—C{\equiv}CH$		21
		Inden		21
		$HC{\equiv}CH$		25
		$CH_3—CN$		25
		Ph_3CH		32,5
		Ph_2CH_2		35
		$CH_2{=}CH_2$		36,5
		CH_4 (extrapolat)		48

dinamice (pK_a) cu aciditățile cinetice (k_1, s^{-1}) este arătată în tabelul 2.

Tabelul 2

Aciditatea termodinamică (pK_a) şi aciditatea cinetică (k_1) a unor compuşi organici

Compus organic	pK_a	k_1, s^{-3}	Aciditate cinetică relativă
$CH_2(NO_2)_2$	4	0,83	
$CH_3CO—CH_2COCF_3$	4,5	$1,5 \cdot 10^{-2}$	
$CH_3CO—CH_2—NO_2$	5,2	$3,7 \cdot 10^{-3}$	
$C_2H_5OOC—CH_2NO_2$	5,82	$6,3 \cdot 10^{-3}$	
$CH_3CH_2—NO_2$	8,5	$3,7 \cdot 10^{-5}$	
$CH_3—NO_2$	11	$4,3 \cdot 10^{-6}$	
$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	10,7	$1,2 \cdot 10^{-3}$	
$CH_2(CN)_2$	12	$1,5 \cdot 10^{-2}$	
CH_3COCH_3	20	$4,7 \cdot 10^{-10}$	
Ciclohexan	45	—	1
Ciclopentan	44	—	5,72
Ciclobutan	43	—	28,0
Metan	42—48*	—	10^4
Ciclopropan	39	—	$7 \cdot 10^4$

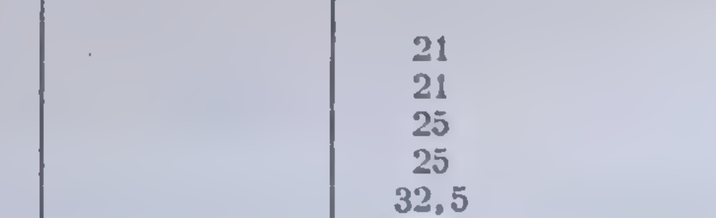
* Valori depinzînd de modul în care a fost făcută extrapolarea

Aşa cum arată datele tabelului 2, pentru unii compuşi există o corelare între aciditatea cinetică şi aciditatea termodinamică. Aceasta poate lua forma unei corelări liniare (relaţia lui Brönsted):

$$\lg k_1 = \alpha \lg K_a + \text{const.} \qquad (12)$$

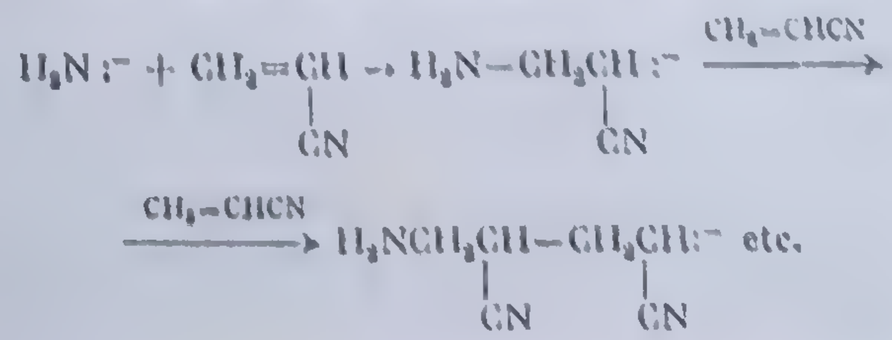
Cu toate acestea numeroşi acizi carbon nu prezintă o astfel de corelare, fapt pentru care compararea acidităților cinetice trebuie făcută numai în acele cazuri în care nu există o altă posibilitate de comparaţie. Un exemplu îl constituie desigur esterul acetilacetic, cu o aciditate termodinamică asemănătoare cu a nitrometanului. Aciditatea sa cinetică este însă de 10^5 ori mai mare decît a acestuia din urmă. Fenilacetilena are aceeaşi aciditate cinetică cu a acetilenei, dar este mai acidă decît acetilena cu 4 unităţi pK_a etc.

Prin adiţii de reactanţi nucleofili la alchene şi poliene. Reacţia

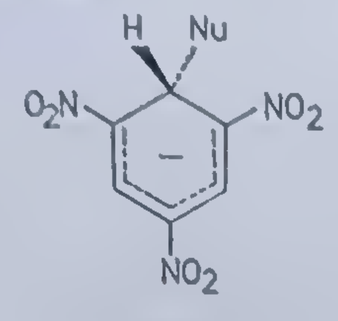


(13)

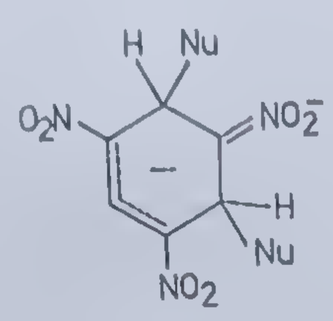
necesită reactanţi nucleofili puternici şi o dublă legătură activată de grupe atrăgătoare de electroni, care să sărăcească în electroni dubla legătură, pe de o parte, şi să stabilizeze sarcina negativă a c. rezultat, pe de altă parte. Reactanţi nucleofili energici pot fi înşişi c., generaţi *in situ* dintr-un acid carbon şi o bază, sau adăugaţi în mediul de reacţie sub forma unui compus organo-metalic. Reacţia (13) stă la baza polimerizării anionice, de exemplu:



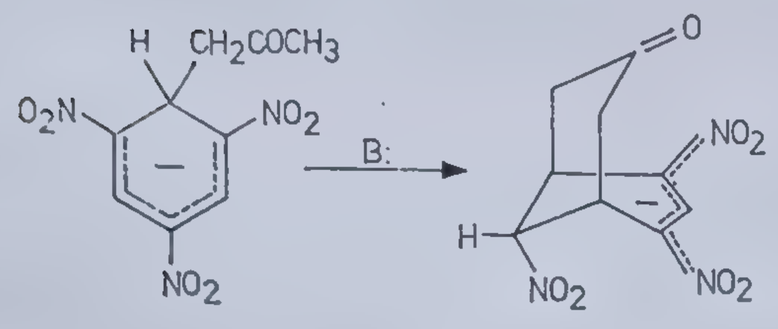
În mod similar, compuşii aromatici cu substituenţi puternic atrăgători de electroni în nucleul aromatic (de exemplu, grupe nitro) pot forma aşa-numiţii complecşi Jackson-Meisenheimer **29**:



29



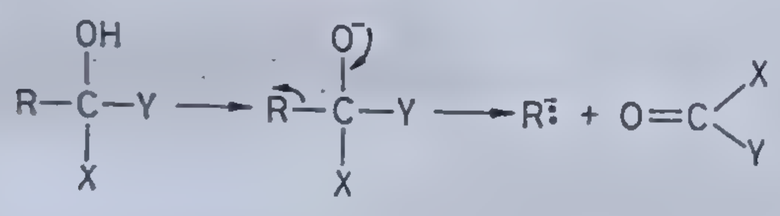
30



31 **32**

Cu nucleofili puternici, trinitrobenzenul poate forma şi diaducţi **30**. Aductul obţinut cu acetonă în prezenţă de trietilamină, **31**, nu are tendinţa de a reacţiona mai departe. Cu baze mai energice generează dianionul **32**. Reacţia (13) mai este implicată în numeroase alte reacţii, cum ar fi adiţiile de tip Michael (Nu: un c. de tipul $ZCR_2:^-$)

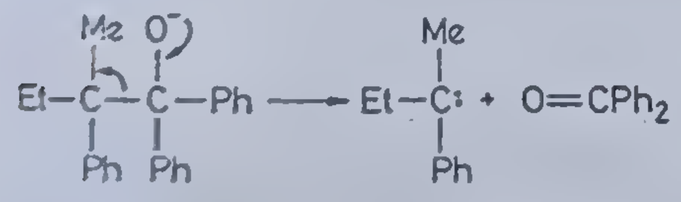
Ionizări cu atom de carbon drept grupă fugace. Obţinerea c. prin reacţia (14) implică ionizarea alcoolatului **34**, cu ruperea unei legături carbon-carbon.



(14)

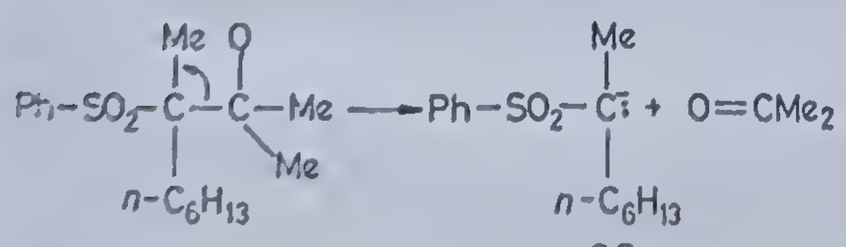
33 **34**

Astfel de reacţii intervin în decondensările aldolice, inversul condensărilor Claisen sau al reacţiilor de tip Michael. Cîteva exemple sînt



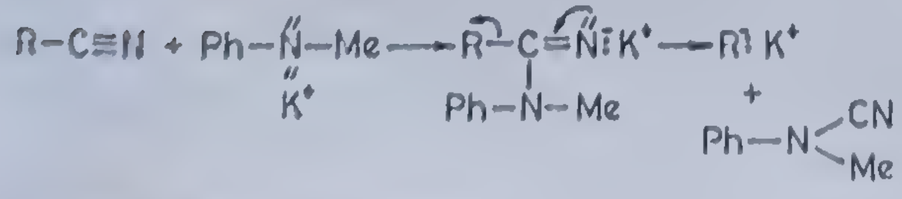
(15)

35



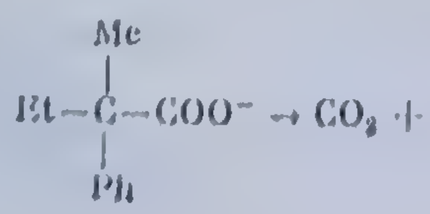
(16)

36



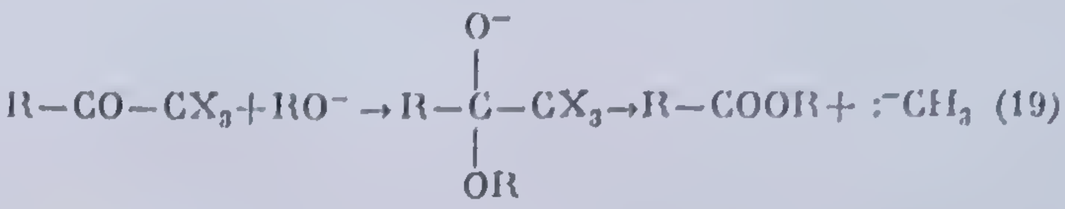
(17)

În aceeaşi categorie de reacţii intră şi decarboxilarea acizilor carboxilici:



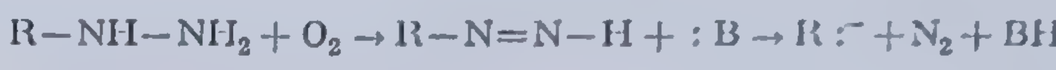
(18)

Un exemplu similar îl constituie reacţia haloformă (19), ducînd prin intermediul c. formaţi, fie la haloform, fie la dihalocarbenă, şi produşii de reacţie ai acesteia:

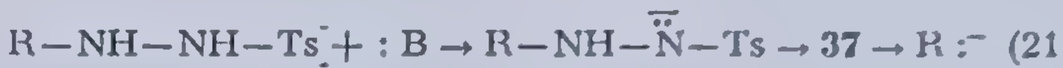


(19)

Ionizări cu azot drept grupă fugace. Reacţiile din această grupă au drept intermediari azo-derivaţii **37**, neizolabili:



37 (20



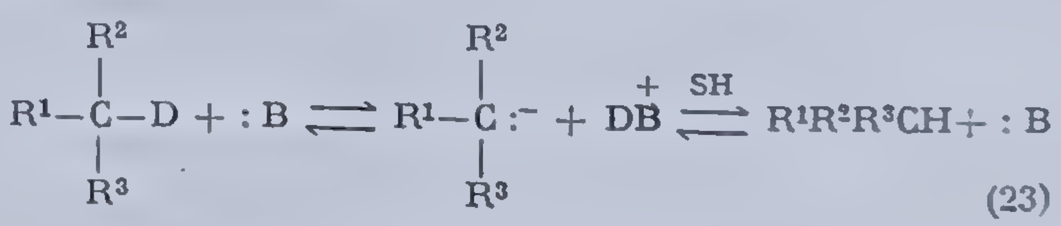
(21

(22)

Reacţia (21) corespunde unei reduceri McFeyden-Stevens, iar procesul (22) reducerii Kishner-Wolff prin care o grupă carbonil este transformată într-o grupă metilenică.

Reacţii. Procese implicînd c.

Protonarea. Cea mai importantă reacţie a c.; majoritatea reacţiilor prin care se generează c. printr-o altă metodă decît cea de extragere a unui proton implică protonarea acestuia după ce s-a format (exemple: reducerea Kishner-Wolff, reacţia haloformă, decarboxilarea etc.). Este şi cea mai intens studiată reacţie a c., în special sub forma unei reacţii de schimb izotopic:



(23)

Reacţia (23) este o reacţie de tip SE1. Stereochimia acestor reacţii a fost amplu studiată de către D.J. Cram şi colab., care au arătat că pot exista patru mecanisme diferite de schimb izotopic. Aceste mecanisme, funcţie de raportul teoretic dintre constanta vitezei de schimb izotopic (k_θ) şi constanta de pierdere a activităţii optice (k_α), sînt redate în tabelul 3.

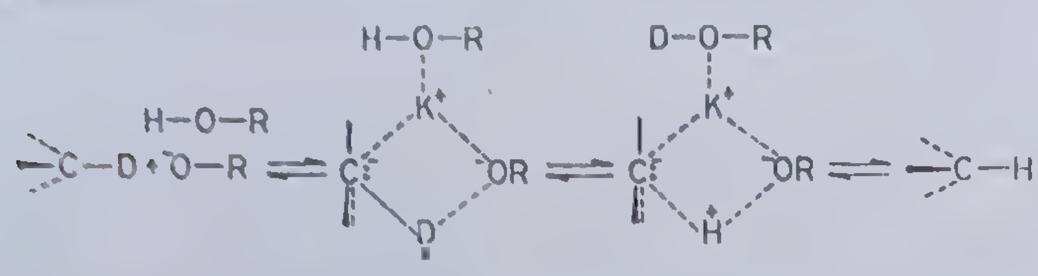
Tabelul 3

Mersul stereochimic al reacţiei de schimb izotopic, funcţie de raportul constantelor vitezei de schimb izotopic şi vitezei de racemizare (k_θ/k_α)

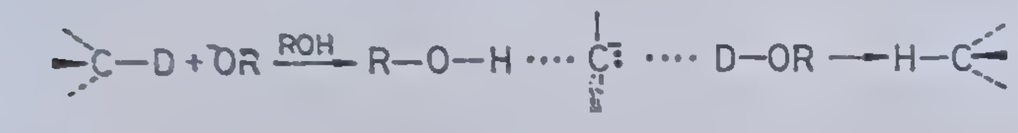
k_θ/k_α	Stereochimia procesului
∞	100% reţinerea configuraţiei
1	100% racemizare
0,5	Inversia configuraţiei
0	Izoracemizare (racemizare înainte de a avea loc schimbul izotopic)

Toate cele patru mecanisme au fost observate. Operarea unuia dintre acestea depinde în special de sistemul bază-solvent şi mai puţin de structura c. Astfel, c. benzilic **35**, care ar trebui să fie plan şi în consecinţă să se racemizeze, poate să-şi păstreze activitatea optică, cu menţinerea configuraţiei sau cu inversie de configuraţie, funcţie de mediul de reacţie. Mecanismul de reţinere a configuraţiei este observat în solvenţi

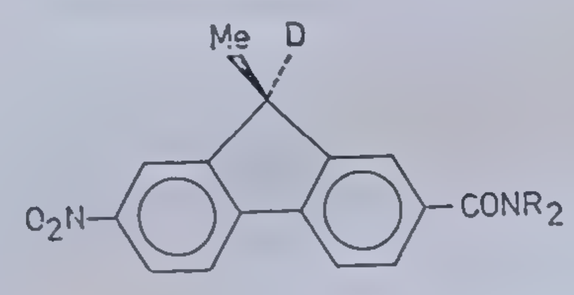
cu putere de ionizare slabă şi cu o redusă putere de cedare de protoni, cum este *t*-BuOH. În aceste medii, c. este solvatat asimetric :



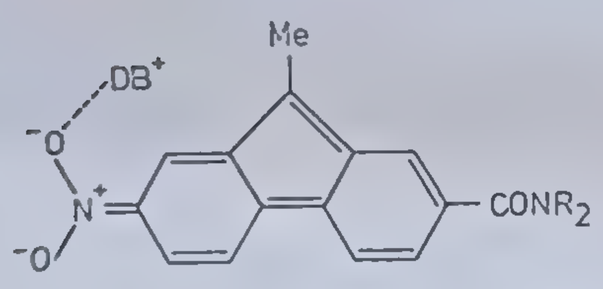
Configuraţia se păstrează şi în reacţiile în care se generează c. configurativ stabili, ca de exemplu c. **36**. Mecanismul de inversie are loc în alcooli buni donori de proton, ca metanolul şi glicolul. Şi în acest caz intervine o solvatare asimetrică :



Mecanismul inversiei necesită solvenţi cu putere de ionizare mare, capabili să solvateze simetric c. Izoracemizarea implică racemizarea substratului înainte de a se fi produs schimbul de deuteriu. Un exemplu de izoracemizare a fost observat la nitrofluorenul **38** în prezenţă de amină terţiară, cu un donor slab de proton, *t*-BuOH :

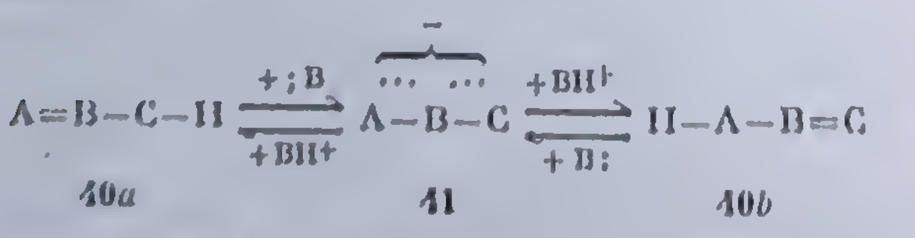


38



39

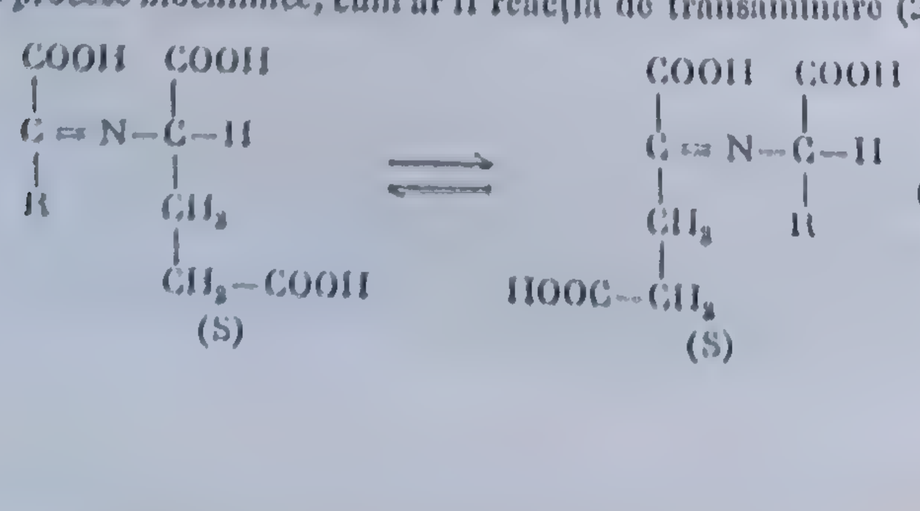
Compusul similar lui **38**, fără grupă nitro, atît cu *n*-Pr—NH_2 cît şi cu $(n\text{-Pr})_2N$ cu adaos de *t*-BuOH dă numai compusul în care a avut loc schimbul şi în care s-a păstrat configuraţia iniţială. În felul acesta, izoracemizarea depinde şi de structura substratului, grupa nitro permiţînd vehicularea intramoleculară a protonului în c. **39** rezultat. Un tip special de transfer de proton este *prototropia*, transferul de hidrogen în sisteme nesaturate **40**, prin intermediul anionilor alilici sau heteroalilici **41** :



(21)

40*a* **41** **40***b*

Reacţia (21) este importantă şi prin faptul că este implicată în procese biochimice, cum ar fi reacţia de transaminare (25) :



(25)

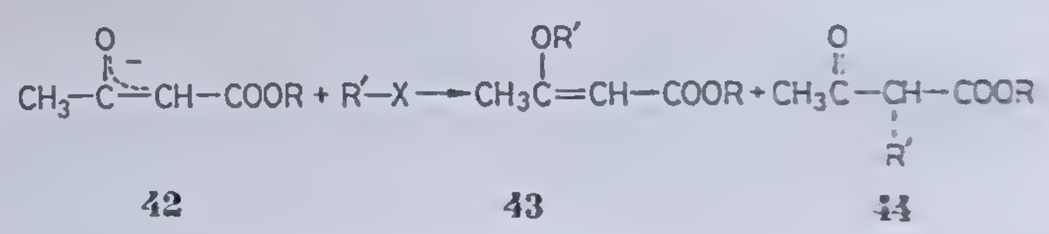
Configuraţia atomului chiral din acidul glutamic se regăseşte în configuraţia aminoacidului rezultat prin transaminare. C. **41** sînt anioni ambidenţi sau ambifuncţionali (R. Gompper, 1964, 1976), foarte frecvent întîlniţi în sinteză, şi modul în care aceştia reacţionează, fie la un capăt al sistemului, fie la celălalt capăt este de importanţă teoretică şi practică. După Gompper, anionii bifuncţionali **41** cu electrofili puternici, cum sînt donorii de proton, reacţionează la atomul cel mai electronegativ din sistem. Iau în felul acesta naştere, de regulă, tautomerii termodinamic cei mai puţin stabili.

Reacţii cu electrofili. C. reacţionează cu electrofili cum ar fi : compuşi halogenaţi, compuşi şi derivaţi carbonilici, acizi carboxilici şi derivaţii lor funcţionali, dioxid de carbon, halogeni etc. Exemple de astfel de reacţii sînt redate mai jos.

1) Cu derivaţi halogenaţi :

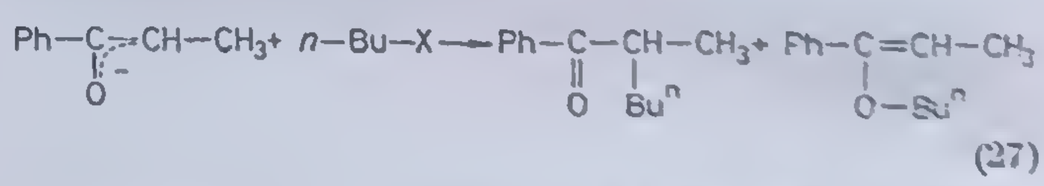
$$R:^- + R'-X \rightarrow R-R' + X^- \qquad (26)$$

Reacţia (26) poate fi considerată o reacţie de tip SN2 şi în foarte multe cazuri afirmaţia este corectă. S-a putut demonstra în cazul compuşilor organici ai litiului că reacţia implică de fapt o reacţie de transfer de electroni, c. fiind oxidat iniţial la radical liber de către compusul halogenat. Importanţă practică au reacţiile de alchilare a unor c. stabili, cum ar fi esterul malonic sodat şi esterul acetil-acetic sodat. În cazul celui din urmă, anionul mezomer **42** poate reacţiona fie la atomul de carbon fie la atomul de oxigen :



42 **43** **44**

Formarea compusului *O*-alchilat sau *C*-alchilat depinde de o serie de factori, şi anume : stabilitatea lui R'^+, derivînd din R′—X ; cu cît acesta este mai stabil, R′—X este un electrofil mai energic şi produsul de alchilare la oxigen va predomina ; natura grupei fugace X şi natura dizolvantului. Astfel în reacţia :



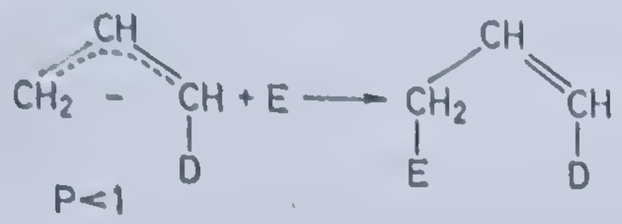
(27)

în DMSO enol eterul reprezintă 10 % din totalul produşilor de reacţie dacă X = I şi cca 96 % dacă X = F. Pentru X = Br enol eterul reprezintă 40 % dacă se lucrează în hexametilfosfotriamidă (HMPT), 23 % în DMSO şi numai 5 % în Et_2O, randamentele în acest produs scăzînd cu scăderea polarităţii dizolvantului. Polaritatea reactantului şi dizolvantului influenţează astfel mersul reacţiilor de tip (27), favorizînd controlul sarcinii parţiale în anionul ambifuncţional în determinarea produşilor de reacţie. S-a pus întrebarea dacă polaritatea sistemului alilic (sau heteroalilic) **41**, deci natura substituenţilor din acest sistem, nu au un efect asemănător în dirijarea reacţiei anionului cu electrofilii. Aceasta a dus la principiul *alopolarităţii* (R. Gompper, 1976). După Gompper, polaritatea unui anion ambifuncţional, putînd reacţiona la atomul X sau atomul Y din sistem, se defineşte prin polaritatea relativă *P* :

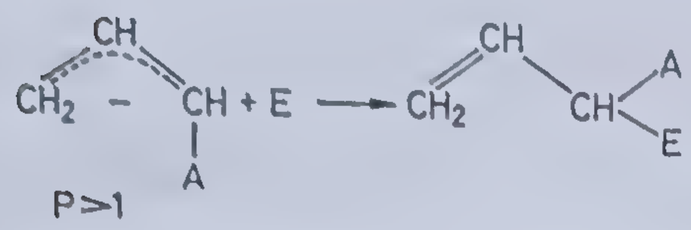
$$P = l_X/l_Y \qquad (28)$$

în care l_X şi l_Y sînt sarcinile parţiale la cele două centre de reacţie. Sarcinile parţiale *l* se pot calcula prin metoda HMO. Astfel, anionul alilic **2** are $P = 1$, acesta putînd cu egală probabilitate să reacţioneze la cele două capete ale sistemului. Introducerea unui substituent donor de electroni (D) sau acceptor de electroni (A) va modifica *P* ($= l_1/l_3$), substi-

tuenții orientînd diferit electrofilul :

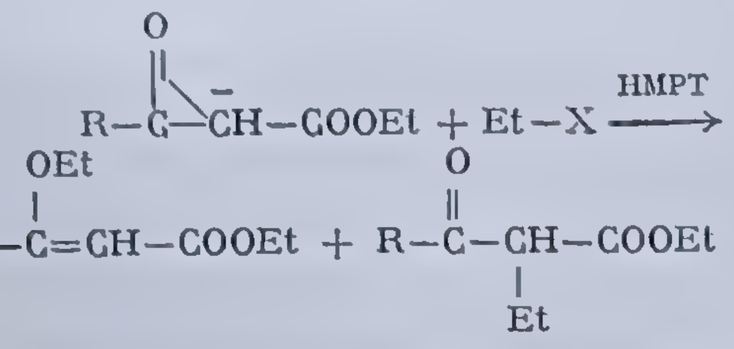


P<1 (29a)

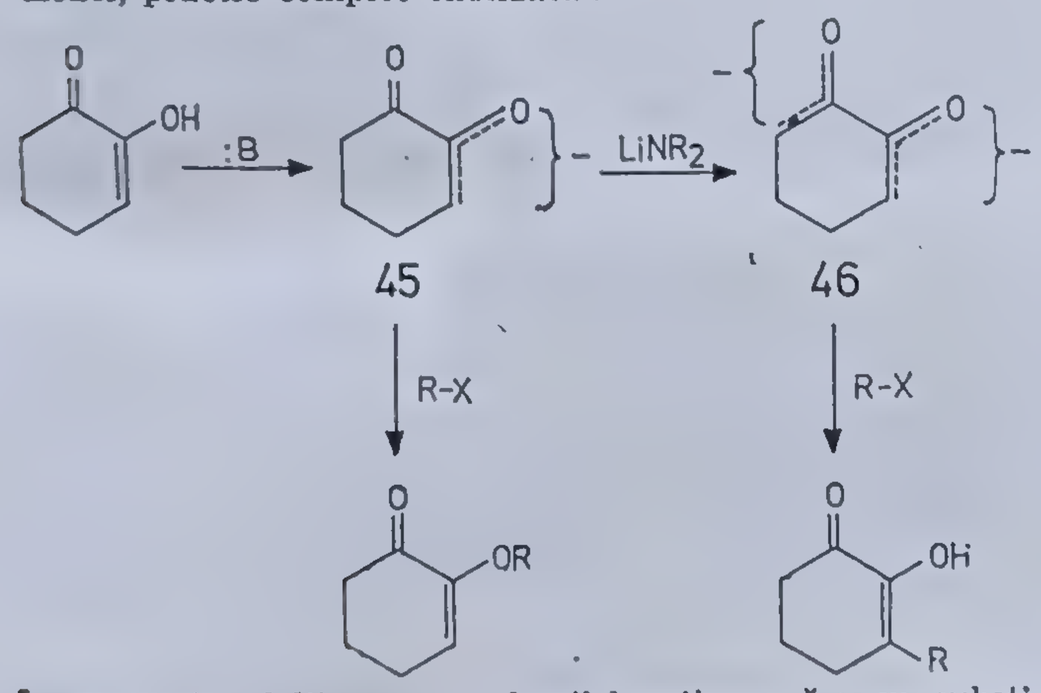


P>1 (29b)

Principiul alopolarizației a fost verificat pe un mare număr de sisteme ambifuncționale. Astfel, în reacția :

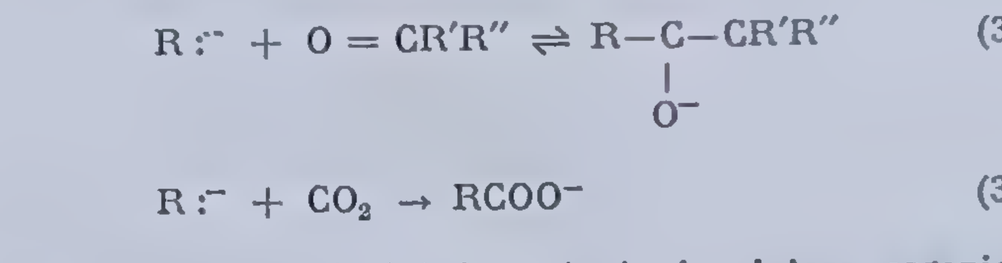


polaritatea ionului ambident este $P < I_O/I_C = 5{,}85$, dacă R = COOR, și $P = 2{,}63$, dacă R = CH_3. Pentru R = COOEt și X = OTs, enol eterul se obține în proporție de 100%. Pentru R = CH_3, dacă X = I, eterul enolic reprezintă numai 13%, dar proporția sa se ridică la 88% dacă X = OTs. Un exemplu în același sens îl constituie alchilarea ciclohexa-1,2-dionei, practic complet enolizată :

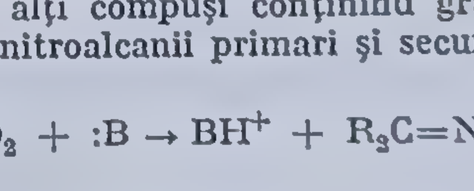


În monoanionul **45**, grupa carbonil funcționează ca un substituent acceptor de electroni în anionul oxaalilic, mărind astfel $P = I_O/I_C$; substituția va merge numai la oxigen. În dianionul **46**, cel de-al doilea sistem oxaalilic este donor și $P = I_O/I_C$ va scădea, atacul electrofilului având loc la carbon. Importanța practică a principiului alopolarizației în planificarea de sinteze organice rezultă clar din aceste cîteva exemple. Reacția de alchilare a c. cu compuși halogenați poate fi utilizată și în sinteze asimetrice. Astfel, s-prolina poate fi transformată în s-1-amino-2-metoximetilpirolidina **47**, care reacționează cu compuși carbonilici formînd hidrazone chirale **48**. Acestea pot fi metalate stereoselectiv în α, formînd c. **49**. Reacția acestora cu compuși halogenați urmată de hidroliza hidrazonei formate duce la cetone chirale **50** (D. Enders și H. Eichenauer, 1979) :

47



48 49



50

Se pot obține în felul acesta cetone chirale **50**, cu selectivități într-unul din enantiomeri, ce depășesc uneori 99%.

(2) Reacții cu alți electrofili. Exemple de reacții sînt date mai jos :

$$R:^- + X{-}X \rightarrow R{-}X + X^- \qquad (30)$$

$$R:^- + O = CR'R'' \rightleftharpoons R{-}\underset{\displaystyle O^-}{\underset{|}{C}}{-}CR'R'' \qquad (31)$$

$$R:^- + CO_2 \rightarrow RCOO^- \qquad (32)$$

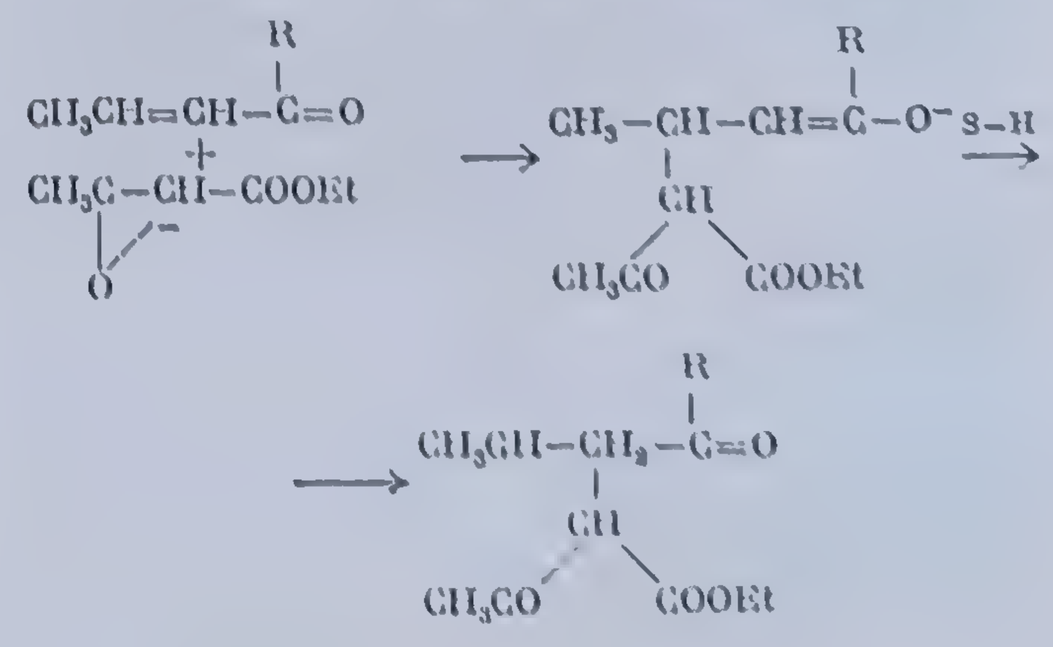
Toate aceste reacții sînt importante în sinteza organică. Reacția (30) intervine în halogenarea prin cataliză bazică a compușilor conținînd o grupă CH reactivă, ca de exemplu halogenarea în α a compușilor carbonilici. În mod similar reacționează și alți compuși conținînd grupă CH reactivă, ca de exemplu nitroalcanii primari și secundari :

$$R_2CH{-}NO_2 + :B \rightarrow BH^+ + R_2C{=}NO_2^- + X_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow R_2CX{-}NO_2 + X^- \qquad (33)$$

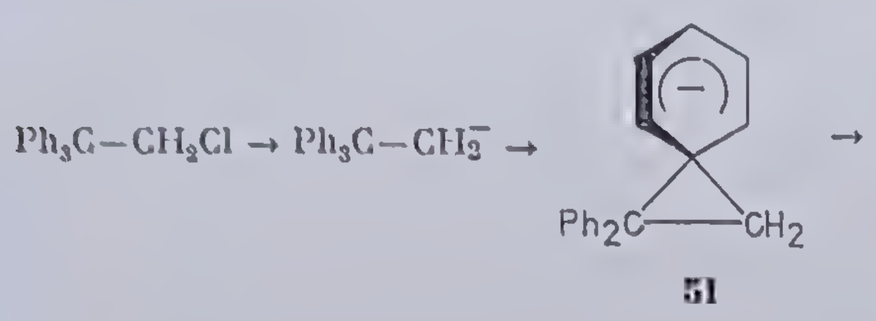
S-a arătat (C. D. Nenițescu, 1929) că reacția anionului derivînd de la *aci*-nitro-derivați cu iodul poate lua un mers radicalic (transfer de electroni între combinația metalică și halogen). Reacția compușilor carbonilici (aldehide, cetone, esteri ai acizilor carboxilici) intervine în reacțiile de condensare în mediu bazic (condensare aldolică, condensare Claisen etc.). Ca și reacțiile compușilor halogenați cu anioni ambifuncționali, reacțiile compușilor halogenați cu astfel de e. pot avea loc la centre de reacție diferite din sistemul ambifuncțional. Mersul condensării poate fi prevăzut și în acest caz de către teoria alopolarizației.

Aditii la duble legături carbon-carbon. C. se adiționează la duble legături carbon-carbon, dacă acestea sînt substituite cu liganzi atrăgători de electroni, de exemplu reacția Michael :

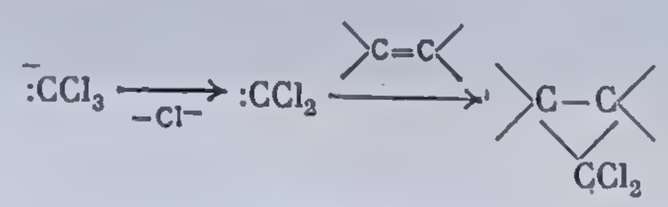


Compușii metalelor alcaline se pot adiționa și la alchene simple.

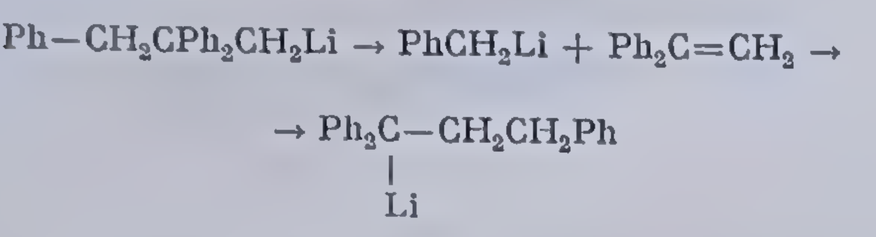
Alte reacții ale c. (1) Transpoziții carbanionice. C. nu au tendința pe care o au carbocationii de a se transpune. O grupă care prezintă tendința de migrare într-un centru anionic este grupa fenil:



51



Spre deosebire de grupele alchil care nu migrează în sisteme c., grupa fenil migrează pentru faptul că poate accepta electronii de la centrul anionic (v. 51). Uneori transpoziția observată implică o fragmentare, urmată de o adiție:



(2) Transformarea în carbene. C. care au posibilitatea să elimine un anion stabil, în special în prezența unui agent de captare de carbene, dau carbene:

(3) Eliminări β cu formare de alchene. Este reacția care intervine în ultima etapă a unei eliminări ElcB.

C., alături de carbocationi, radicali liberi și carbene, sînt intermediari reactivi ce intervin frecvent în numeroase reacții organice. Înțelegerea chimiei acestor intermediari poate contribui la o bună planificare a sintezelor organice în cele mai diferite domenii ale acesteia.

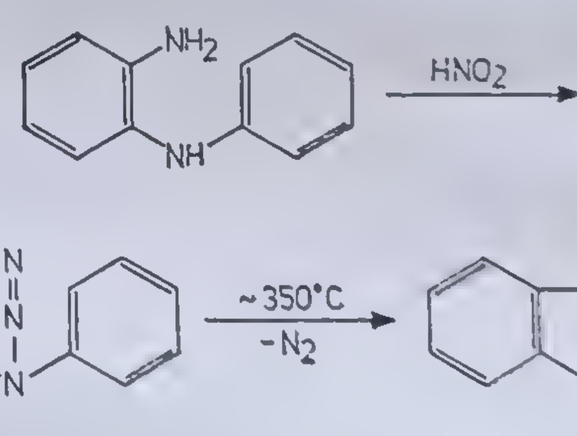
Bibl.: Nenițescu C. D., *Chimie organică*, ed. a VII-a, vol. 1, Ed. Didactică și Pedagogică, 1974, p. 402—403, 634—658, 682—684; vol. 2, p. 84—97; Badea, F., *Mecanisme de reacție în chimia organică*, ed. a II-a, Ed. Științifică, 1974, p. 80—84, 417—441.

CARBAZOL (dibenzopirol, 9-azafluoren), $C_{12}H_9N$, masa mol, 167,20, substanță solidă, incoloră, p.t. 244,8°C (din xilen sau acid acetic), p.f. 354,8°C, $d_4^{17,5}$ 1,1035. Se dizolvă bine în piridină, acetonă și acid acetic glacial. Solubilitatea în diverși solvenți în g/100 g solvent la diverse temperaturi este prezentată în tabelul 1.

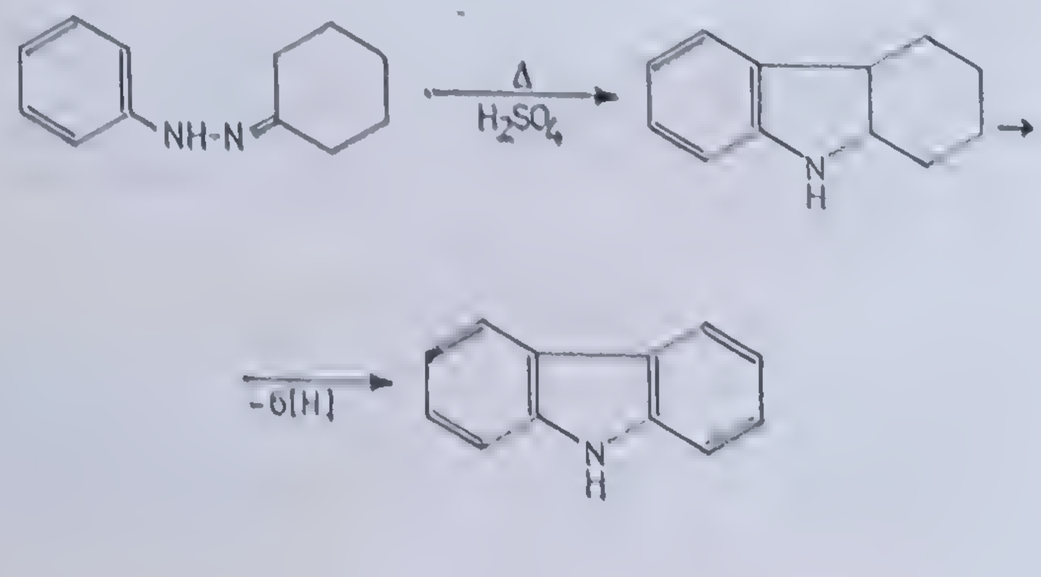
Tabelul 1

	15,5°C	30°C	50°C
acetonă	6,1	9,7	62
eter etilic	2,5	2,9	
alcool etilic	0,92		3,58 (78°C)
benzen	0,7	1	5
cloroform		0,6	1,1
toluen	0,55		5,46 (100°C)
sulfură de carbon		0,4	
tetraclorură de carbon		0,1	0,3

În dioxid de sulf lichid c. se dizolvă ușor cu colorație galbenă; în acid sulfuric concentrat, c. foarte pur formează soluții incolore; în prezența unor agenți oxidanți (acid azotic, anhidridă cromică) se formează o colorație verde, iar în prezență de izatină apare o colorație albastră; cu furfurol sau glucoză apar colorații roșii până la albastru violet. C. formează o serie de complecși cu transfer de sarcină caracteristici: picrat, ace roșii strălucitoare, p.t. 185°C; trinitroclorobenzen, cristale roșu închis, p.t. 155°C; trinitrobenzen, ace portocalii, p.t. 199,5°C. C. a fost descoperit de Graebe și Glaser în 1872 alături de antracen și fenantren în fracția de ulei de antracen (ulei verde) cu p.f. 300...360°C din gudronul de cărbune. Prin ședere, fracția de ulei depune „antracenul brut", care este constituit aproximativ din 40% antracen, 38% fenantren și 22% c. Separarea ultimului din acest precipitat se realizează prin mai multe procedee: tratarea cu amoniac sau acetonă, topirea cu hidroxid de potasiu în exces la 240...260°C pentru a forma carbazolpotasiu sau extracție din soluție benzenică cu acid sulfuric 80—86% la 20...30°C sub formă de sulfat de carbazil. Metoda cea mai larg utilizată este separarea antracenului prin recristalizare din piridină și apoi separarea c. de fenantren prin recristalizare din clorobenzen. C. se poate prepara prin metoda Graebe-Ullmann (1896) din *N*-fenil-*o*-fenilendiamină care prin tratare cu acid azotos formează 1-fenil-1,2,3-benzotriazol, iar prin piroliza acestuia se elimină azot și se obține c.



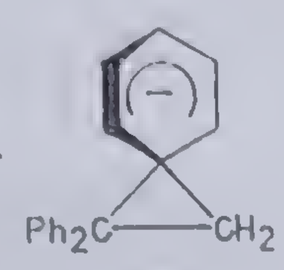
Metoda Borsche (1904), asemănătoare cu procedeul Fischer de sinteză a indolilor, constă în ciclizarea arilhidrazonelor ciclohexanonei prin încălzire cu acid sulfuric diluat cu formare de tetrahidrocarbazoli. Dehidrogenarea la c. se face prin încălzire cu dioxid de plumb, sulf și chinolină (Perkin) sau cloranil în xilen (Barclay și Campbell).



Compușii metalelor alcaline se pot adiționa și la alchene simple.

Alte reacții ale **c.** (1) Transpoziții carbanionice. **C.** nu au tendința pe care o au carbocationii de a se transpune. O grupă care prezintă tendința de migrare într-un centru anionic este grupa fenil:

$$Ph_3C{-}CH_2Cl \rightarrow Ph_3C{-}CH_2^- \rightarrow$$



51

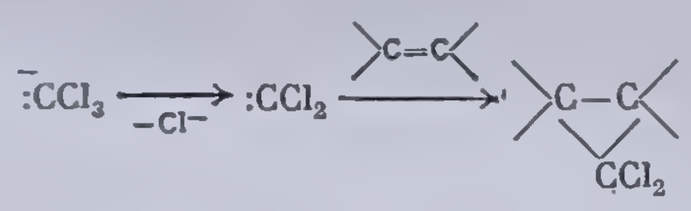
$$\rightarrow Ph_2CH{-}CH_2Ph$$

Spre deosebire de grupele alchil care nu migrează în sisteme **c.**, grupa fenil migrează pentru faptul că poate accepta electronii de la centrul anionic (v. **51**). Uneori transpoziția observată implică o fragmentare, urmată de o adiție:

$$Ph{-}CH_2CPh_2CH_2Li \rightarrow PhCH_2Li + Ph_2C{=}CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow Ph_2C(Li){-}CH_2CH_2Ph$$

(2) Transformarea în carbene. **C.** care au posibilitatea să elimine un anion stabil, în special în prezența unui agent de captare de carbene, dau carbene:



(3) Eliminări β cu formare de alchene. Este reacția care intervine în ultima etapă a unei eliminări ElcB.

C., alături de carbocationi, radicali liberi și carbene, sînt intermediari reactivi ce intervin frecvent în numeroase reacții organice. Înțelegerea chimiei acestor intermediari poate contribui la o bună planificare a sintezelor organice în cele mai diferite domenii ale acesteia.

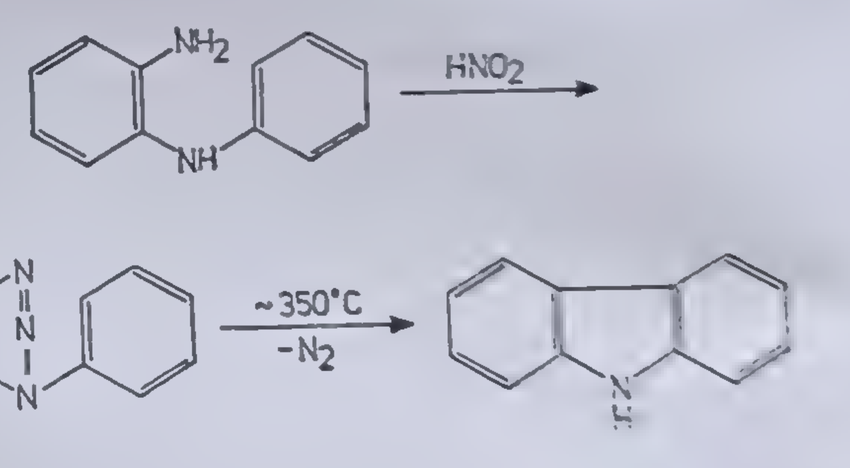
Bibl.: Nenițescu C. D., *Chimie organică*, ed. a VII-a, vol. 1, Ed. Didactică și Pedagogică, 1974, p. 402—403, 634—658, 682—684; vol. 2, p. 84—97; Badea, F., *Mecanisme de reacție în chimia organică*, ed. a II-a, Ed. Științifică, 1974, p. 80—84, 417—441.

CARBAZOL (dibenzopirol, 9-azafluoren), $C_{12}H_9N$, masa mol. 167,20, substanță solidă, incoloră. p.t. 244,8°C (din xilen sau acid acetic), p.f. 354,8°C, $d_4^{17,5}$ 1,1035. Se dizolvă bine în piridină, acetonă și acid acetic glacial. Solubilitatea în diverși solvenți în g/100 g solvent la diverse temperaturi este prezentată în tabelul 1.

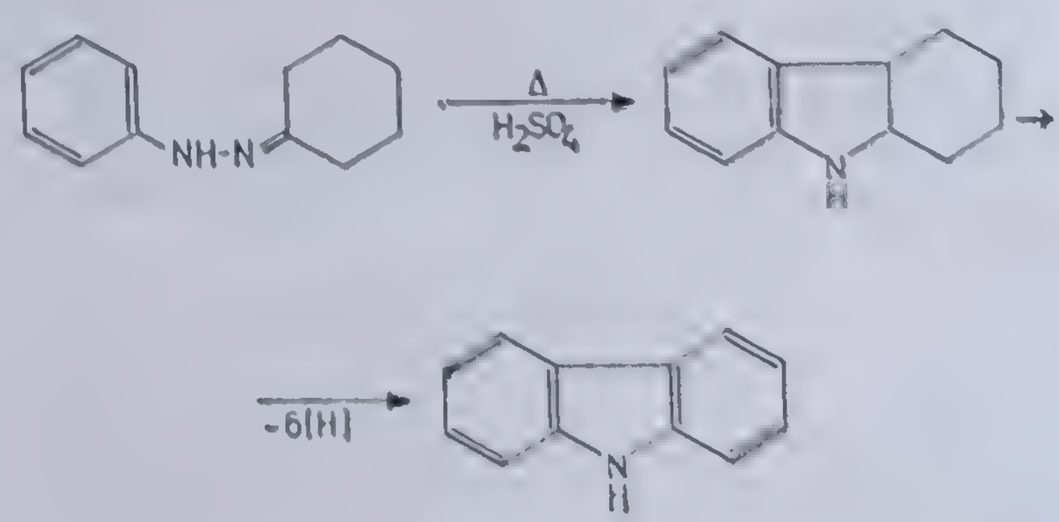
Tabelul 1

	15,5°C	30°C	50°C
acetonă	6,1	9,7	62
eter etilic	2,5	2,9	
alcool etilic	0,92		3,58 (78°C)
benzen	0,7	1	5
cloroform		0,6	1,1
toluen	0,55		5,46 (100°C)
sulfură de carbon		0,4	
tetraclorură de carbon		0,1	0,3

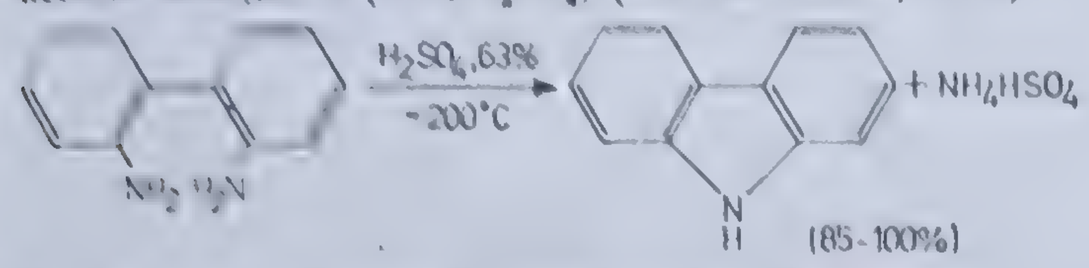
În dioxid de sulf lichid **c.** se dizolvă ușor cu colorație galbenă; în acid sulfuric concentrat, **c.** foarte pur formează soluții incolore; în prezența unor agenți oxidanți (acid azotic, anhidridă cromică) se formează o colorație verde, iar în prezență de izatină apare o colorație albastră; cu furfurol sau glucoză apar colorații roșii pînă la albastru violet. **C.** formează o serie de complecși cu transfer de sarcină caracteristici: picrat, ace roșii strălucitoare, p.t. 185°C; trinitroclorobenzen, cristale roșu închis, p.t. 155°C; trinitrobenzen, ace portocalii, p.t. 199,5°C. **C.** a fost descoperit de Graebe și Glaser în 1872 alături de antracen și fenantren în fracția de ulei de antracen (ulei verde) cu p.f. 300...360°C din gudronul de cărbune. Prin ședere, fracția de ulei depune „antracenul brut", care este constituit aproximativ din 40% antracen, 38% fenantren și 22% **c.** Separarea ultimului din acest precipitat se realizează prin mai multe procedee: tratarea cu amoniac sau acetonă, topirea cu hidroxid de potasiu în exces la 240...260°C pentru a forma carbazolpotasiu sau extracție din soluție benzenică cu acid sulfuric 80—86% la 20...30°C sub formă de sulfat de carbazil. Metoda cea mai larg utilizată este separarea antracenului prin recristalizare din piridină și apoi separarea **c.** de fenantren prin recristalizare din clorobenzen. **C.** se poate prepara prin metoda Graebe-Ullmann (1896) din *N*-fenil-*o*-fenilendiamină care prin tratare cu acid azotos formează 1-fenil-1,2,3-benzotriazol, iar prin piroliza acestuia se elimină azot și se obține **c.**



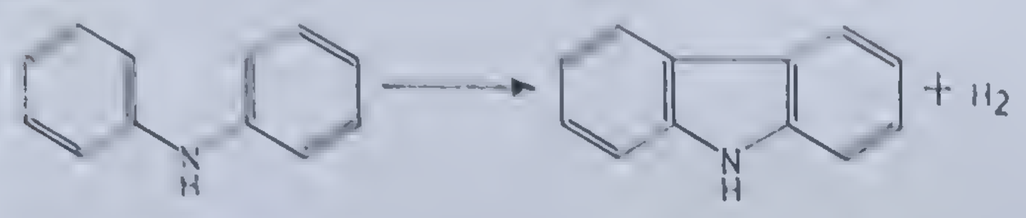
Metoda Borsche (1904), asemănătoare cu procedeul Fischer de sinteză a indolilor, constă în ciclizarea arilhidrazonelor ciclohexanonei prin încălzire cu acid sulfuric diluat cu formare de tetrahidrocarbazoli. Dehidrogenarea la **c.** se face prin încălzire cu dioxid de plumb, sulf și chinolină (Perkin) sau cloranil în xilen (Barclay și Campbell).



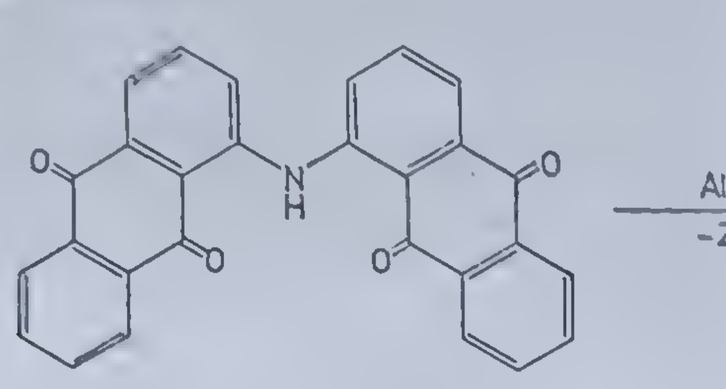
2,2'-Diaminobifenilul se poate cicliza termic la c. sub acțiunea acizilor anorganici (HCl, H_2SO_4) (metoda Täuber, 1890).



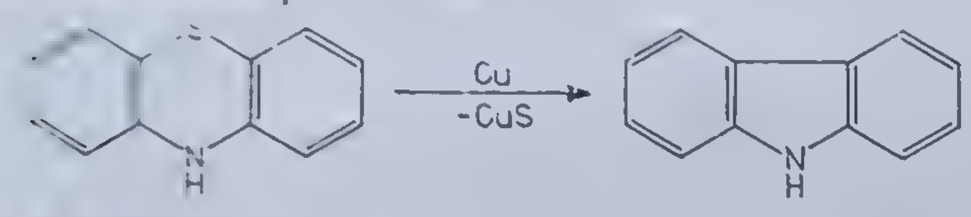
C. se poate obține și prin trecerea difenilaminei prin tuburi încălzite.



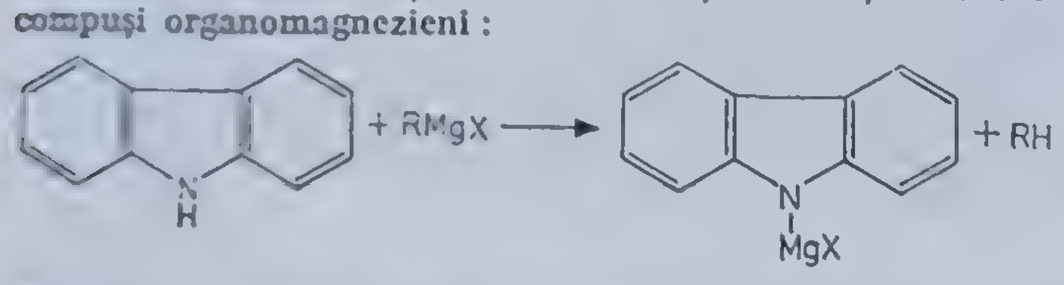
Această reacție de carbazolizare, deși fără valoare preparativă pentru c. însuși, se aplică la prepararea unui număr mare de coloranți de cadă cu nucleu carbazolic prin dehidrogenarea unor antrimide (antrachinonamine secundare) în prezență de clorură de aluminiu anhidră în piridină sau în unele cazuri chiar cu acid sulfuric concentrat:



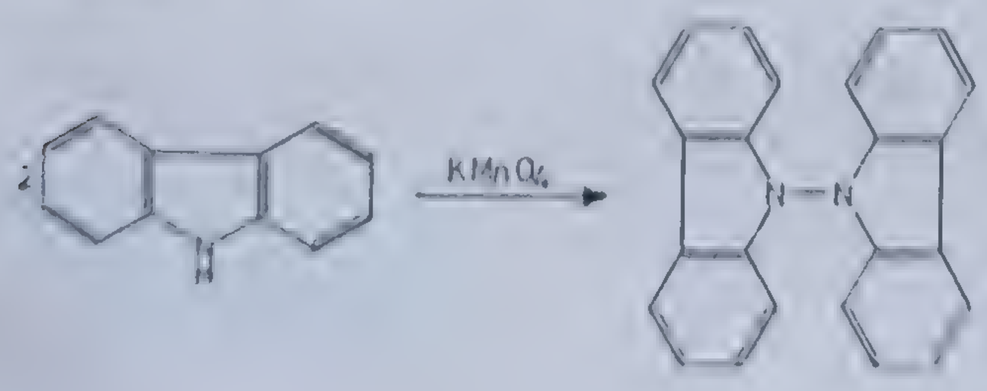
Prin încălzirea fenotiazinei la fierbere cu cupru metalic are loc desulfurarea și formarea de c.



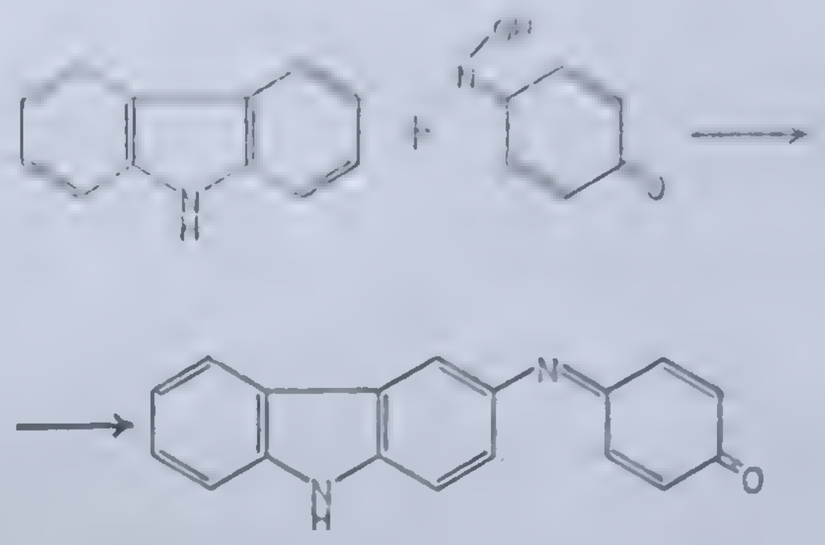
Ca și pirolul și indolul, c. nu este bazic, ci manifestă un slab caracter acid, formînd săruri la azot. Prin topire cu hidroxid de potasiu se formează carbazolpotasiu care participă cu ușurință în reacții de alchilare sau acilare cu formare de *N*-alchil- sau *N*-acilderivați. De asemenea, c. reacționează cu compuși organomagnezieni:



Substituția electrofilă în nucleele benzenice este orientată în pozițiile 3 și 6 (*para* față de azot) și apoi în]1 și 8 (*orto* față de azot). Cu azotit de sodiu în acid acetic se formează *N*-nitrozocarbazol, care în acid clorhidric la temperatura camerei se izomerizează la 3-nitrozocarbazol. Prin oxidare cu permanganat de potasiu în soluție acetonică rezultă 9,9-dicarbazilul:



Principala utilizare a c. este sinteza indofenolului, intermediar în prepararea unor coloranți de cadă sulfurați. Indofenolul se obține prin tratarea c. cu nitrozofenol (chinonoximă) în acid sulfuric concentrat:



Prin fierberea indofenolului cu polisulfuri de sodiu se formează albastru hidron. Un alt colorant din aceeași clasă se obține de la *N*-etilcarbazol.

N-Vinilcarbazol, substanță cristalină albă cu p.t. 69°C, p.f. 110°C/1 mm Hg, 180°C/15 mm Hg, d_4^{70} 1,094, se colorează la lumină, solubil în alcooli, acetonă, acetat de etil, THF, dioxan, hidrocarburi, solvenți clorurați, insolubil în apă. Se prepară prin vinilarea c. cu acetilenă sau cu un amestec de acetilenă-azot în raport 2:1 (în volume), la 150°C și presiuni pînă la 25 atm în prezență de catalizatori bazici (hidroxizi sau alcoxizi alcalini sau alcalino-pămîntoși) în *N*-metil-pirolidonă ca solvent (Reppe). Procedeul se poate aplica și în fază gazoasă la cca 350°C. Se mai poate prepara prin tratarea c. cu halogenuri de vinil sau cu dihaloetan în prezența unui catalizator bazic la 100...200°C. Compusul formează un polimer termoplastic care se utilizează în electrotehnică.

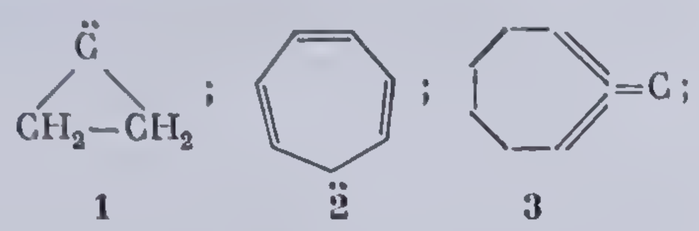
1,3,6,8-Tetranitrocarbazol, p.t. 285°C, se prepară prin nitrarea c.; compusul are proprietăți de insecticid și fungicid.

La noi în țară c. se obține prin separarea sa din fracțiunea de ulei de antracen, după un procedeu original românesc bazat pe procese de dizolvare și recristalizare selectivă.

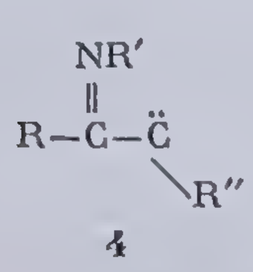
CARBENE, ($:CR_2$), specii deficitare în electroni, la fel ca și carbocationii și radicalii liberi, grupînd în jurul atomului de carbon central numai doi liganzi și un sextet de electroni. C. pot fi considerate derivați ai atomului de carbon divalent, asemănătoare prin aceasta cu oxidul de carbon, :C≡O.

Nomenclatură și clasificare. Primul termen al clasei, $:CH_2$ este denumit *metilenă*. Termenul de c. a fost introdus de W. E. Doering (1956). Denumirea c. se formează ținînd seama de natura liganzilor din jurul atomului c.. Astfel, $CH_3\ddot{C}H$ este denumită metilcarbenă, PhCH — fenilcarbenă, $:CCl_2$ — diclorocarbenă etc. Ținînd seama de natura substituenților și de structura c., acestea se pot clasifica în următoarele clase: *Alchilcarbenele* sînt derivați ai metilenei în care unul sau ambii atomi de hidrogen se înlocuiesc cu grupe alchil. *Aril- și diarilcarbene*, ca de exemplu difenilcarbena, $Ph_2C:$. *Cicloalchilidene*, *Vinilcarbene*, de exemplu $CH_2=CH-\ddot{C}H$ sau c. *ciclice*. Unul din reprezentanții acestei clase este cicloheptatrienilcarbena (tropilidena), care se poate considera ca rezultînd prin eliminarea unui atom de hidrogen din cicloheptatrien:

propilidena **1**. Unele dintre **c.** pot avea caracter aromatic, cum este tropilidena, **2**:



1 **2** **3**



4

Metilencarbene. Cel mai simplu reprezentant este $CH_2{=}C{:}$; o metilencarbenă cu o structură mai complicată este cicloheptilidencarbena **3**.

Carbonilcarbenele și *alcoxicarbonilcarbenele.* Carbonilcarbencle, RCO—C̈H sînt înrudite cu iminocarbenele **4**, prezentînd unele proprietăți comune. Înlocuirea radicalului R din carbonilcarbene cu un radical alcoxi dă alcoxicarbonilcarbenele, RO—CO—C̈H.

C. *cu substituție heteroatomică,* de exemplu halocarbenele (CCl_2), alcoxicarbenele (ROCH) etc.

Scurt istoric. Diclorocarbena a fost admisă prima dată drept intermediar reactiv de reacție de către A. Geuther în 1862. În 1912, H. Staudinger și O. Kupfer descompun diazometanul în atmosferă de CO și obțin cetenă. Ei admit apariția metilenei în această reacție :

$$CH_2{=}N{=}N \rightarrow {:}CH_2 + {:}N{=}N{:} \qquad (1)$$

$${:}CH_2 + {:}C{=}O \rightarrow CH_2{=}C{=}O \qquad (2)$$

Dovada formării metilenei în descompunerea diazometanului a fost adusă printr-o tehnică experimentală, asemănătoare cu cea utilizată de către Paneth în decelarea radicalilor liberi de tipul radicalului metil, $\cdot CH_3$. Descompunînd diazometanul într-un tub pe care erau depuse oglinzi de telur, seleniu sau stibiu, F.O. Rice și A. L. Glasebrook au constatat dispariția acestor oglinzi (1934). Mai tîrziu, T. G. Pearson, R. H. Purcell și G. S. Saigh (1938) au reușit să identifice în aceste experiențe politeluroformaldehida, $(CH_2Te)_n$. Aproape în același timp, R. G. W. Norrish și colab., (1933) au observat că în descompunerea cetenei rezultă etenă și oxid de carbon în raport molar 1 :2, reacția fiind interpretată ca o dovadă pentru formarea metilenei :

$$CH_2{=}C{=}O \rightarrow {:}CH_2 + CO \qquad (3)$$

$${:}CH_2 + CH_2{=}C{=}O \rightarrow CH_2{=}CH_2 + CO \qquad (4)$$

Chiar dacă reacțiile respective puteau avea și o altă interpretare, la sfîrșitul anilor treizeci formarea metilenei în pirolizele unor compuși organici era considerată dovedită, fapt confirmat ulterior. Existența diclorocarbenei (și a altor dihalocarbene), deși anticipată (corect) cu mult înainte, a fost demonstrată de către J. Hine în lucrări începînd din 1950. Printr-un sistematic studiu cinetic a hidrolizei haloformilor în mediu bazic, J. Hine și colab. au reușit să demonstreze că etapele hidrolizei sînt următoarele :

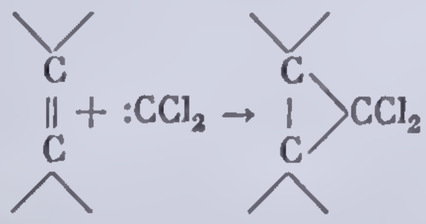
$$B{:} + H{-}CXYZ \rightleftharpoons BH^{+} + {}^{-}CXYZ\,;\ X,Y,Z = \text{halogen} \qquad (5)$$

$${}^{-}CXYZ \rightarrow {:}CXY + Z \qquad (6)$$

$${:}CXY + HO^{-} \xrightarrow[\text{rapid}]{H_2O} CO + HCOO^{-} \qquad (7)$$

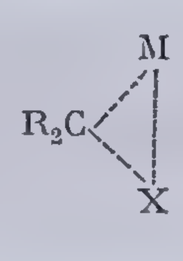
Datorită prezenței unui nucleofil puternic, HO^{-}, dihalocarbena este rapid distrusă la produșii de reacție observați de Geuther. Ideea cuprinsă în lucrările lui Hine a fost rapid preluată de W. E. Doering și A. K. Hoffmann (1954), care, folosind o bază puternică într-un mediu aprotic format dintr-o alchenă, au reușit să capteze diclorocarbena sub forma unui derivat ciclopropanic :

$$(CH_3)_3C{-}OK + HCCl_3 \rightarrow (CH_3)_3C{-}OH + KCl + {:}CCl_2 \qquad (8)$$



5 (9)

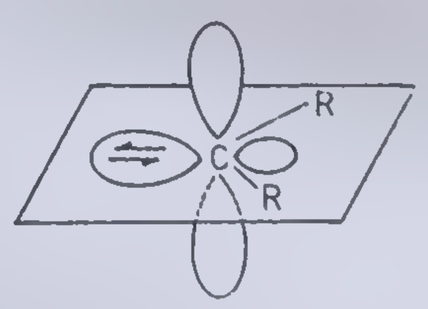
Scurtă vreme după această lucrare, Doering, pe de o parte, și P. S. Skell, pe de altă parte, demonstrează caracterul electrofil al dihalocarbenelor. Descoperirea lui Doering, stimulată de aspectul ei practic (obținerea ușoară a derivaților ciclopropanici), a declanșat o adevărată explozie în studiul **c.** descoperindu-se noi metode de obținere, noi **c.**, noi reacții ale acestora. Constatarea că unii compuși organometalici α-halogenați, cum ar fi iodometiliodozincul, ICH_2ZnI, prezintă alături de caracter de compus organometalic (reacții cu electrofili ca acizi, compuși carbonilici, CO_2 etc.) și caracter **c.** (dau derivați ciclopropanici cu alchenele) a dus la o nouă etapă în dezvoltarea conceptului de **c.**, intermediari reactivi în chimia organică. S-a ajuns astfel la concluzia că în eliminările cu baze puternice din halometani precum și în descompunerile catalizate de săruri metalice ale diazoalcanilor nu rezultă **c.** libere ci *specii carbenoide* (H. E. Simmons, G. Köbrich, G. L. Closs, W. Kirmse, D. S. Wulfman). Structura carbenoidelor, considerată în detaliu de D. S. Wulfman (1980), corespunde în mare perechilor de ioni din chimia carbocationilor (v. *Carbocationi*) și poate fi redată cel mai simplu ca mai jos :



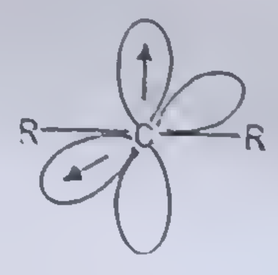
M, cation metalic monovalent
X, un anion, cel mai frecvent ion halogenură

În stare gazoasă, **c.** sînt însă libere. Se știe că descompunerea diazoalcanilor în soluție sau în fază gazoasă, dacă nu este catalizată, generează **c.** libere.

Structură. **C.** pot avea două structuri diferite, **6** și **7**, care le determină în mare și reactivitatea. Prima dintre aceste structuri, denumită structură singlet, este caracterizată prin aceea că atomul de carbon din **c.** are o hibridizare sp^2 și perechea de electroni neparticipanți se găsește într-un plan cu ceilalți doi liganzi. Structura aceasta este demonstrată pentru difluorocarbenă și se admite că și celelalte halocarbene au o structură similară :



6



7

În cealaltă structură, denumită structură triplet, hibridizarea atomului central este *sp*, molecula fiind în consecință liniară. Studii spectrofotometrice și teoretice au demonstrat că această structură este mai săracă în energie decît structura singlet pentru metilenă și diarilcarbene. Diferența de stabilitate nu este foarte mare, astfel că, depinzînd de condițiile de generare, **c.** pot reacționa fie din structura singlet (dacă procesul de generare a fost termic), fie din starea triplet (dacă procesul a fost fotochimic fotosensibilizat sau dacă **c.** au avut o viață

suficient de lungă în sistem). C. singlet sau triplet nu diferă mult în reactivitatea lor; principala diferență o constituie stereochimia cicloadiției 2 + 1.

Generare.

Prin eliminare α. Eliminarea α se poate realiza în două moduri, fie prin intermediari carbanionici, fie prin intermediari carbocationici. (1) Prin intermediari carbanionici (mecanism E1cB, v. *Eliminare*). Mecanismul general este redat prin următoarea schemă:

$$E{-}CR_2{-}X + Acc \rightarrow AccE + \bar{:}CR_2X \qquad (10)$$

$$^{-}CR_2X - :CR_2 + X^- \qquad (11)$$

în care, E = electrofil, Z = grupă ionizabilă, Acc = acceptor de electrofil.

Cel mai frecvent, E este proton, Acc o bază, iar X un halogen. Exemple de astfel de reacții au fost deja formulate în reacțiile (5), (6) și (8). În aceste cazuri acceptorul este o bază și natura bazei depinde de natura grupelor R din substrat. Dacă acestea sînt H sau alchil, baza trebuie să fie foarte puternică, de exemplu un compus organometalic. Pentru generarea dihalocarbenelor se folosesc alcoxizi în medii aprotice și drept precursor de c. poate fi cloroformul sau alți haloformi, precum și esteri ai acidului tricloroacetic:

$$CCl_3COOR + RO^- \rightarrow :CCl_2 + Cl^- + OC(OR)_2 \qquad (12)$$

sau triclorometilcetone:

$$R{-}CO{-}CCl_3 + R'O^- \rightarrow RCOOR' + :CCl_2 + Cl^- \qquad (13)$$

O metodă înrudită cu acest tip de eliminare îl constituie descompunerea sărurilor acidului tricloroacetic:

$$CCl_3{-}COONa \rightarrow :CCl_2 + NaCl + CO_2 \qquad (14)$$

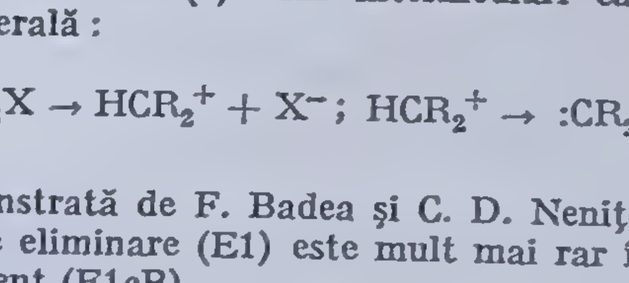
Metoda aceasta (W. M. Wagner, 1959) prezintă avantajul că se evită mediile bazice puternice. După M. Makozsa (1969), diclorocarbena poate fi generată din cloroform, utilizînd o soluție apoasă de hidroxid de sodiu în prezența unui catalizator de transfer de fază. (2) Prin intermediari carbocationici. Schema generală:

$$HCR_2X \rightarrow HCR_2^+ + X^-;\ HCR_2^+ \rightarrow :CR_2 + H^+$$

a fost demonstrată de F. Badea și C. D. Nenițescu (1960). Acest tip de eliminare (E1) este mult mai rar întîlnit decît tipul precedent (E1cB).

Prin descompunerea diazoalcanilor. Alături de eliminarea α constituie una din cele mai importante căi de generare a c. Descompunerea se poate realiza catalitic cu săruri ale metalelor tranziționale (D. S. Wulfman), fotochimic sau termic. În descompunerea termică necatalizată se formează întotdeauna c. singlet. În descompunerea catalizată sînt implicate specii carbenoide. Speciile triplet rezultă direct în descompunerile fotochimice fotosensibilizate. Prin această metodă pot fi obținute toate tipurile de c. după cum se vede din exemplele de mai jos:

$$Cl_2C{=}N{=}N \xrightarrow{h\nu} :CCl_2 + N_2 \qquad (15)$$



8 9 (16)

$$N_2CH{-}COOR \xrightarrow[\text{sau cat.}]{\Delta,\,h\nu} N_2 + :CH{-}COOR \qquad (17)$$

Formarea diazoalcanului și generarea c. se poate face într-o singură fază, de exemplu:

$$R_2C{=}N{-}NHSO_2Ar \xrightarrow{HO^-} ArSO_2^- + R_2C{=}N{=}N \rightarrow$$

$$\rightarrow R_2C: + N_2$$

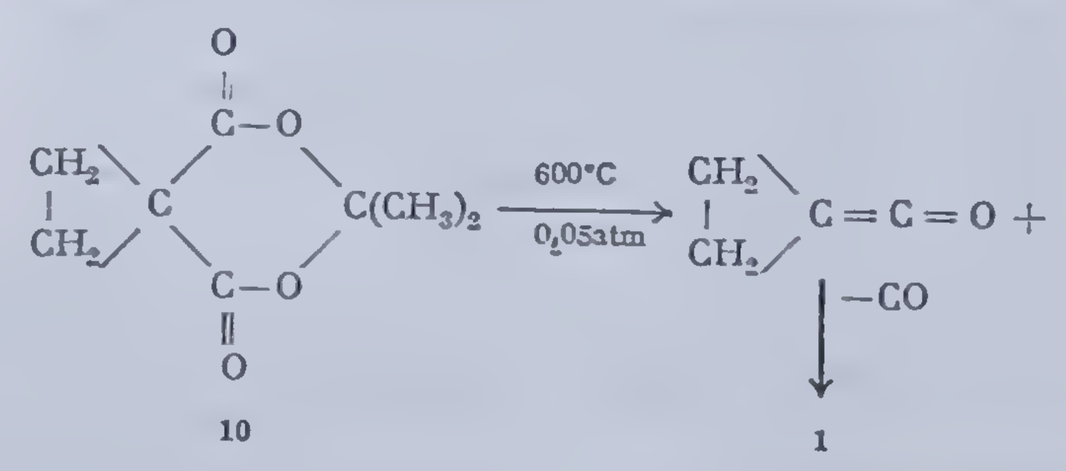
N-sulfonoxihidrazonele generează *in situ* diazoalcanul, care la temperatura de reacție se descompune mai departe în c. și azot molecular.

Descompunerea compușilor organometalici. Cea mai importantă dintre aceste metode este metoda Seyferth:

$$PhHgCCl_3 \xrightarrow{80^\circ C} PhHgCl + :CCl_2 \qquad (18)$$

Feniltriclorometilmercurul se obține prin inversul reacție (18). Metoda are avantajul că se poate lucra în mediu neutru în condiții relativ blînde.

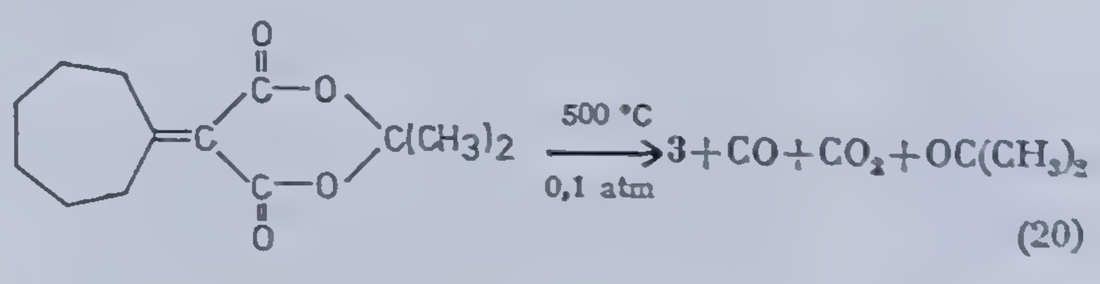
Metode pirolitice. În aceste metode intră în primul rînd descompunerea cetenelor. Formarea cetenelor și descompunerea acestora la c. se poate realiza într-o singură fază pirolitică:



10 1

$$+CO_2 + O{=}C(CH_3)_2 \qquad (19)$$

Piroliza compusului **10** generează ciclopropilidena **1**. Compusul **11** poate fi folosit și în generarea metilencarbenelor, cum este c. **3**:



11 (20)

Metilencarbenele se pot forma și în piroliza acetilenelor (R.F.C. Brown, 1974). Reacția este demonstrată de următoarea secvență:

$$Ph^{13}C{\equiv}CH \underset{}{\overset{700\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} Ph^{13}CH{=}C: \rightleftharpoons H^{13}C{\equiv}CPh \qquad (21)$$

Prin reacția altor specii reactive deficitare în electroni, cum ar fi atomii de carbon, cu compuși organici:

$$\bar{:}\dot{C}: + CH_3{=}CH_2 \rightarrow 1 \qquad (22)$$

Prin transformarea unei c. *în altă* c. Transformarea se poate realiza fie printr-o transpoziție a c. inițial formate, fie prin reacția c. cu reactanți nucleofili.

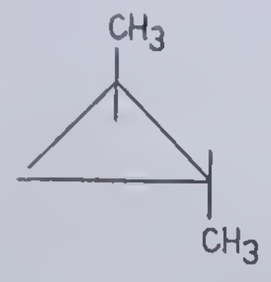
Reacții. Cele mai importante transformări ale c. pot fi considerate a fi transformările pericielice. O altă categorie de reacții o formează reacțiile cu reactanți nucleofili. Se cunosc numai puține exemple de reacții cu reactanți electrofili.

Reacții pericielice. Cicloadiția 2 + 1 este dată atît de c. libere cît și de speciile carbenoide. Prezintă un deosebit interes practic în sinteza derivaților ciclopropanici. C. sin-

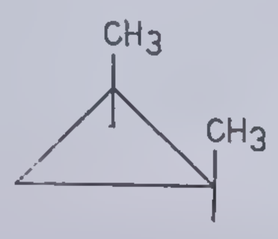
glet dau întotdeauna cicloadiții stereospecifice :

$$:CH_2 + CH_3CH=CH-CH_3 \rightarrow$$

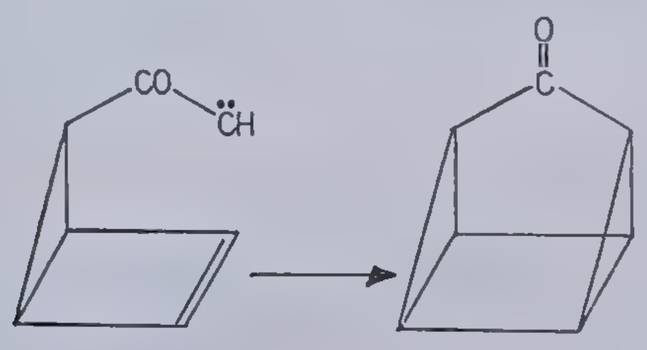
→ Din *trans*-2-*butenă* :



→ Din *cis*-2-butenă :



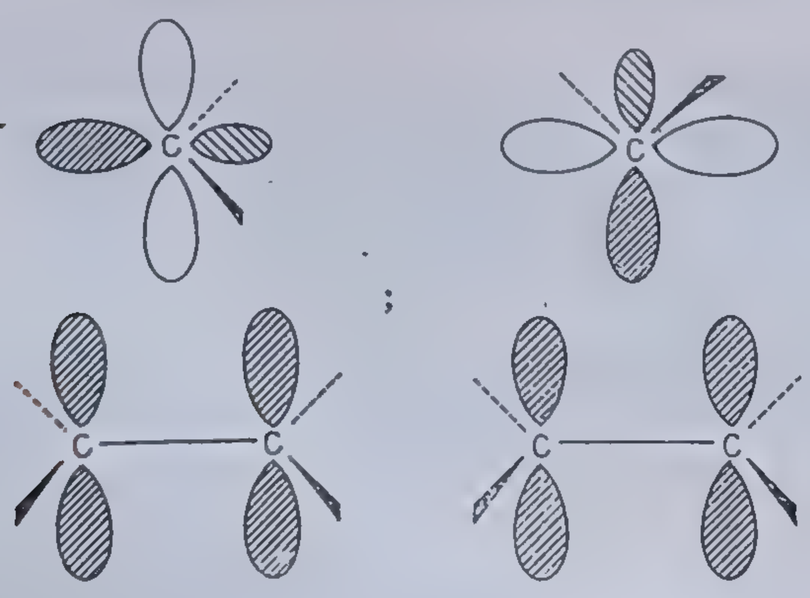
Metilena triplet formează un amestec din cei doi ciclopropani, indiferent de la care butenă se pornește. Cicloadiția se poate realiza și intramolecular, ca în exemplul reacției (23) :



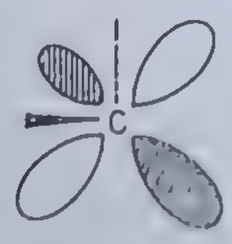
(23)

9

Există două moduri diferite de atac al c. la dubla legătură alchenică : atac de tip π (12) și atac de tip σ(13).



12 13



14

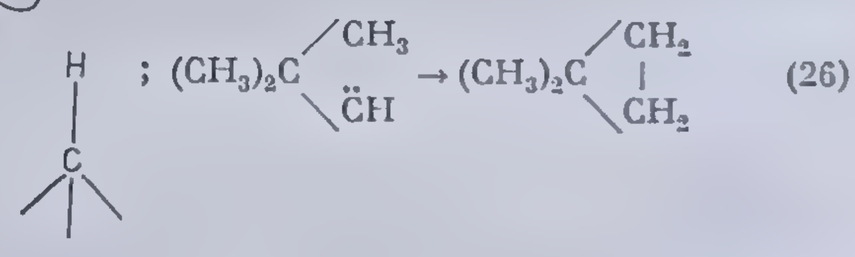
Studiul teoretic al acestei reacții, fie prin metoda Hückel extinsă (R. Hoffmann, 1968, 1972), fie prin alte metode (metoda orbitalilor de frontieră, K. Fukui și H. Fujimoto, 1969; MINDO/2, M.J.S. Dewar și N. Bodor, 1972) a dus la concluzia că atacul este de tip π, deși apropierea c. de alchenă nu este perfect centrică (14). C. se pot adiționa și la alte legături multiple, cum ar fi dubla legătură C=N. În acest caz se formează aziridine :

$$Ar-CH=N-Ar' + :CR_2 \rightarrow Ar-\underset{\diagdown\ \diagup}{CH}-N-Ar' \qquad (21)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CR_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \mathbf{15}$$

Reacția de inserție. Are loc în special la legături C—H și poate fi considerată o reacție de substituție electrofilă(SE2). Se poate imagina că decurge în trepte :

$$R-H + :CR_2 \rightarrow R^{\cdot} + CR_2H \rightarrow R-CR_2H \qquad (25)$$

sau printr-un mecanism concertat. Atît Hoffmann cît și Dewar au ajuns la concluzia că orbitalul *p* vacant din c. atacă atomul de hidrogen. (16) :

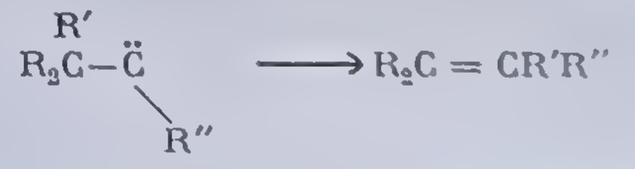


(26)

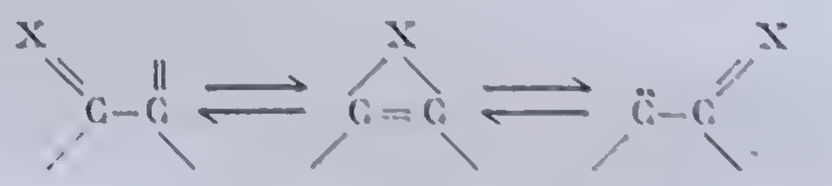
16

Extragerea hidrogenului nu are însă loc decît în momentul în care cei doi atomi de carbon sînt la distanța potrivită pentru a forma legătura. Inserția poate avea loc și intramolecular, ca în reacția (26).

Transpoziții 1,2. Revenirea la tetravalența carbonului c. se face, dacă este posibil, prin transformarea acestora în alchene:

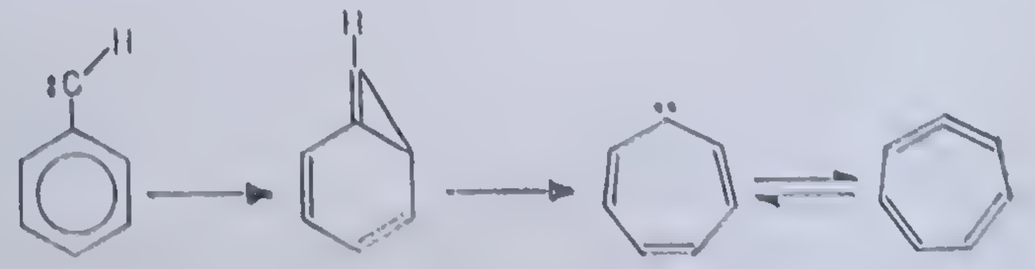


Transpoziții **c.—c.** Transpoziția este dată de vinilcarbene, arilcarbene, cetocarbene și iminocarbene. Reacția poate fi reprezentată prin următoarea ecuație generală :



(27)

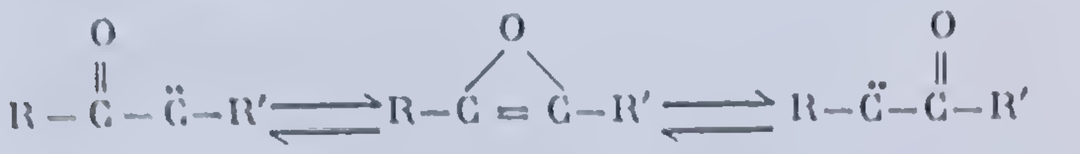
Dacă în reacția (27) transformarea o suferă o vinilcarbenă sau o arilcarbenă, intermediarul în transpoziție este o ciclopropenă. În unele cazuri, acest intermediar a putut fi captat (W. M. Jones, 1974). În cazul arilcarbenelor, produsul transpoziției este o tropilidenă :



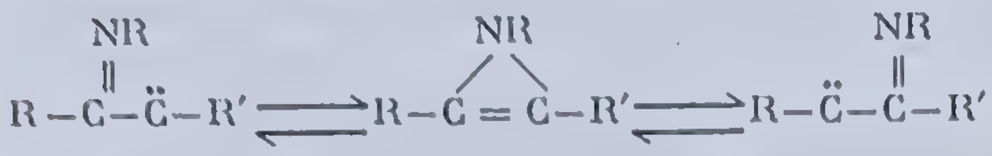
17 2 18

Tropilidena se echilibrează cu alena 18 (cicloheptatetraena) și calculele arată că alena este mai stabilă decît c. 2. Totuși

reacțiile acestela sînt mai bine explicate de structura 2 decît de structura 18. Cetocarbenele și iminocarbenele suferă transpoziții similare, intermediarii transformării fiind oxirenele, respectiv azirinele :

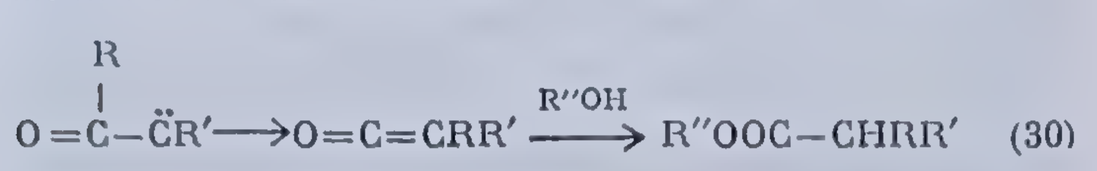


(28)



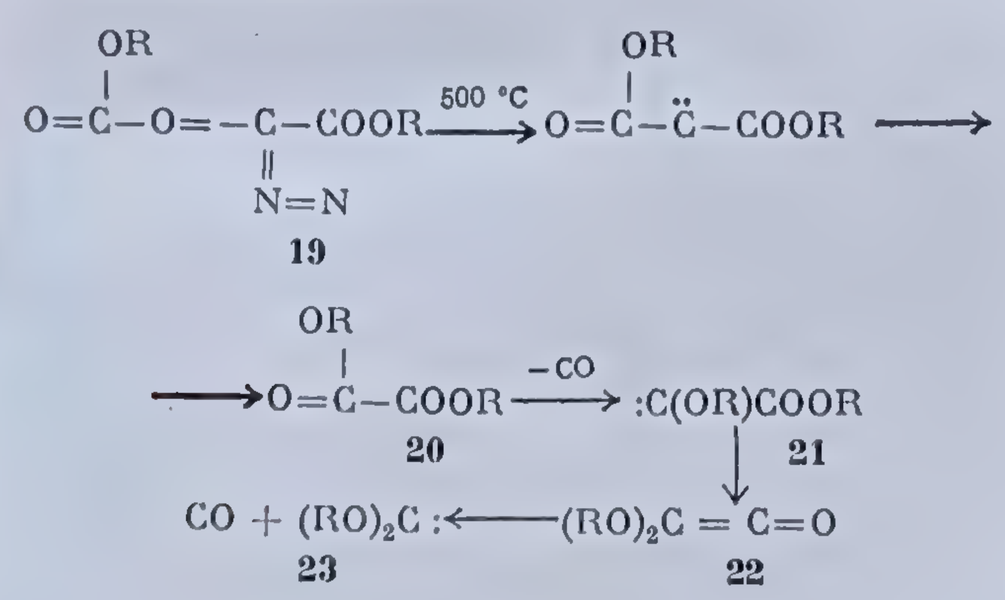
(29)

Intermediarii din reacțiile (28) și (29), spre deosebire de ciclopropenele intermediare din transpozițiile vinilcarbenelor, pot avea un caracter antiaromatic (R. Breslow, 1968, 1973), ceea ce ar sugera că mecanismul acestor transpoziții ar putea fi diferit. Existența oxirenelor a fost însă demonstrată (E. Müller, 1972). *Transpoziția Wolff a cetocarbenelor.* Este de fapt o transpoziție 1, 2, înrudită cu reacția de formare a alchenelor din alchilcarbene :

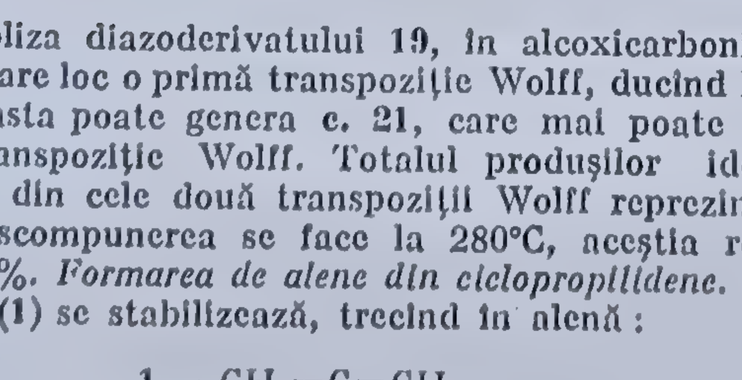


(30)

S-a crezut însă un timp că intermediari în această reacție sînt oxirenele, reacția fiind asemănătoare unei transpoziții de tip (28). Alcoxicarbonilcarbenele, înrudite cu cetocarbenele, în general nu dau această reacție. Totuși, generate la temperaturi mai înalte, acestea pot prefera transpoziția Wolff în locul altor transformări (D.C. Richardson și colab., 1971). Un exemplu este următorul:



19

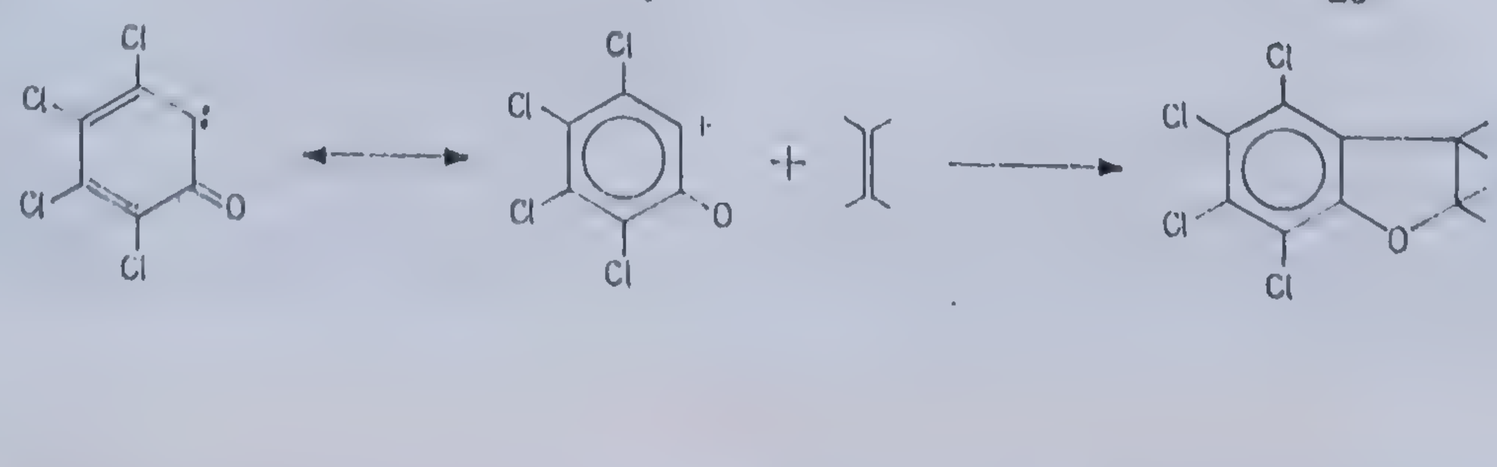


20 21 22 23

Prin piroliza diazoderivatului 19, în alcoxicarbonilcarbena formată are loc o primă transpoziție Wolff, ducînd la cetena 20. Aceasta poate genera c. 21, care mai poate suferi o nouă transpoziție Wolff. Totalul produșilor identificați rezultați din cele două transpoziții Wolff reprezintă 71%. Dacă descompunerea se face la 280°C, aceștia reprezintă numai 3%. *Formarea de alene din ciclopropilidene.* Ciclopropilidena (1) se stabilizează, trecînd în alenă :

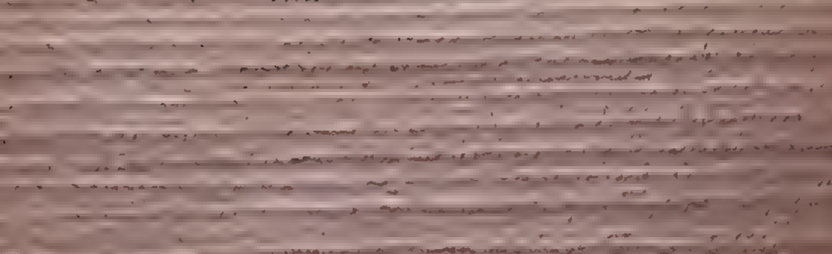
$$1 \rightarrow CH_2{=}C{=}CH_2 \qquad (31)$$

Reacția (31) este utilă atît pentru identificarea aparițiel lui 1 în reacții organice, cît și în scopuri preparative (obținerea alenelor). *Cicloadiții 1,3-dipolare.* Unele carbene pot funcționa ca dipoli 1,3 (R. Huisgen, 1967). Un exemplu este redat mai jos :



(32)

Reacții de fragmentare. Unele dintre acestea pot decurge concertat, ca de exemplu descompunerea c.24 puternic tensionată :



24 (33)

Foarte ușor se descompun alcoxihalogencarbenele (P. S. Skell) și aciloxihalogencarbenele :

$$RO{-}\ddot{C}{-}Cl \rightarrow R^+ + CO + Cl^- \qquad (34)$$

Carbocationii rezultați mai sus au fost identificați prin reacțiile lor specifice.

Reacții cu nucleofili :

$$Nu{:}^- + {:}CR_2 \rightarrow NuCR_2^-$$

Produșii primari de reacție sînt carbanionii sau echivalenții Transformarea ulterioară a produsului format poate duce fie la o altă c. (sau un derivat de carbon divalent), fie la compuși stabili. *Formare de compuși ai carbonului divalent.* Cel mai vechi exemplu este hidroliza bazică a haloformilor la oxid de carbon și ion formiat, în care reactantul nucleofil este ionul hidroxil, iar c. este diclorocarbena. Un exemplu similar îl constituie formarea izonitrililor prin tratarea cloroformului cu amine primare în mediu bazic. Intermediar este tot diclorocarbena :

$$R{-}NH_2 + {:}CCl_2 \rightarrow \overset{+}{R}NH_3{-}CCl_2^- \xrightarrow{-2HCl} RN{=}C{:} \qquad (35)$$

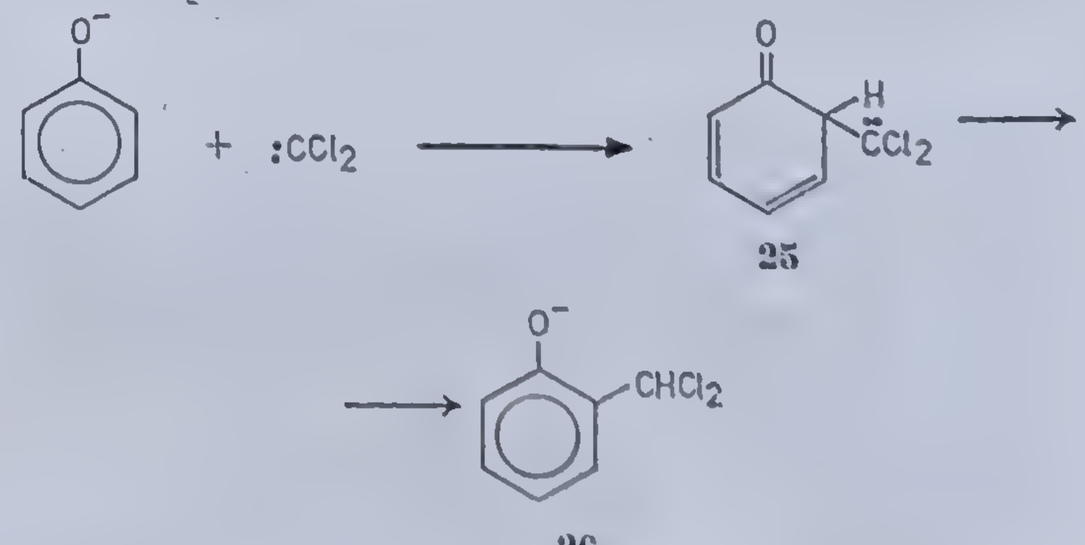
Cu alcoxizi, diclorocarbena generează alcoxihalocarbene (Skell) :

$$RO^- + {:}CCl_2 \rightarrow ROCCl_2^- \rightarrow RO{-}\ddot{C}{-}Cl + Cl^- \qquad (36)$$

iar, cu ion tricloroacetat, aciloxiclorocarbenă (F. Badea, V. Ioan, E. Ciorănescu și C. D. Nenițescu) :

$$CCl_3COO^- + {:}CCl_2 \rightarrow CCl_3COO{-}\ddot{C}{-}Cl + Cl^- \qquad (37)$$

Formare de compuși stabili. Carbanionii rezultați intermediar se pot stabiliza prin reacția cu un electrofil. Un exemplu practic al acestui tip de reacții îl constituie metoda Reimer-Tiemann de sinteză a aldehidelor fenolice și aldehidelor pirolului :



25 26

intermediarul carbanionic 25 se stabilizează prin aromatizare la 26. Hidroliza bazică a acestuia duce în final la aldehida fenolică.
Conceptul de c., drept intermediari în sinteza organică, este astăzi bine fundamentat teoretic şi experimental.

Bibl.: Nenițescu, C. D., *Chimie organică*, vol. 1; ed. a VII-a, Ed. Didactică şi Pedagogică, 1974, p. 390; Badea, F., *Mecanisme de reacție în chimia organică*, ed. a II-a, Ed. Ştiinţifică, 1974, p. 447, 677.

CARBID, CARBURĂ DE CALCIU.

CARBIN, varietate alotropică a carbonului, formată din macromolecule monodimensionale. Manifestă proprietăţi net diferite de ale celorlalte două forme alotropice, grafit (bidimensional) şi diamant (tridimensional). Se obţine prin dehidropolicondensarea oxidativă a acetilenei şi se prezintă sub formă de cristale gri deschis. **C.** a fost identificat şi în meteoriţi, în care apare sub forma alb-argintie (d 3,3). Se formează şi prin acţiunea radiaţiei laser asupra pirografitului sau prin încălzirea fibrei de carbon obţinută din fibra de poliacrilonitril la 2750°C, după prealabilă oxidare la aer. **C.** există sub două forme, ambele cristalizate în sistemul hexagonal: α-carbin ($a = 5{,}08$, $c = 7{,}80$ Å, $d = 1{,}97$) cu structură poliinică:

$$-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-$$

şi β-carbin ($a = 4{,}67$, $c = 2{,}58$ Å, $d = 2{,}25$) cu structură policumulenică

$$=C=C=C=C=C=C=C=C=$$

De obicei cele două forme există în amestec; pot fi distinse cu ajutorul spectroscopiei de absorbţie în infraroşu. Forma α prezintă benzi la 2 100 cm^{-1} (caracteristice acetilenelor monosubstituite R—C≡C—H) şi la 2 200 cm^{-1} (tipice acetilenelor disubstituite R—C≡C—R'), iar forma β prezintă benzi la 1950 şi 1 060 cm^{-1}. Creşterea conductibilităţii termice în seria diamant-grafit-**c.** indică micşorarea rigidităţii scheletului molecular de carbon. Capacitatea calorică a **c.** variază liniar cu temperatura. S-a stabilit că varietatea **c.** a carbonului este mai stabilă decît grafitul. **C.** manifestă o inerţie deosebită faţă de oxidanţi şi alţi reactivi chimici. Firele de **c.** au o rezistenţă la rupere mai mare decît a oricărui alt material fibros.

Bibl.: Korshak, V.V., Kudriavţev, Yu. P., Sladkov, A. M., *Vestnik Akad. Nauk SSSR*, 1978, nr. 1, p. 70—78.

CARBINOL, nume vechi al alcoolului metilic, utilizat în prezent pentru denumirea nesistematică a unor alcooli cu structuri mai complicate, consideraţi ca produşi de substituţie ai alcoolului metilic. Acest procedeu de nomenclatură se aplică mai ales la alcoolii secundari şi terţiari cu catenă liniară sau ramificată. Numele alcoolului se formează numind radicalii care substituie hidrogenii alcoolului metilic şi adăugînd cuvîntul **c.**

$C_6H_5CHOHC_2H_5$	etilfenilcarbinol
$(C_6H_5)_2CHOH$	difenilcarbinol (benzhidrol)
$(C_6H_5)_3COH$	trifenilcarbinol
$[(CH_3)_3C]_3COH$	tri-*t*-butilcarbinol (3-*t*-butil-2,2,4,4,-tetrametil-3-hidroxipentan)

CARBOBENZOXILARE, metodă de protejare a grupei amino a aminoacizilor utilizată în sinteza de peptide. Introducerea de către Bergmann şi Zervos în 1932 a grupei carbobenzoxi (benziloxicarbonil) pentru protejarea funcţiei amino a marcat începutul epocii moderne în sinteza de peptide. Protejarea se realizează prin reacţia aminoacidului cu cloroformiat de benzil în soluţie alcalină apoasă, rezultînd un uretan:

$$PhCH_2OCOCl + H_2N\text{-}CHR—COOH \rightarrow$$

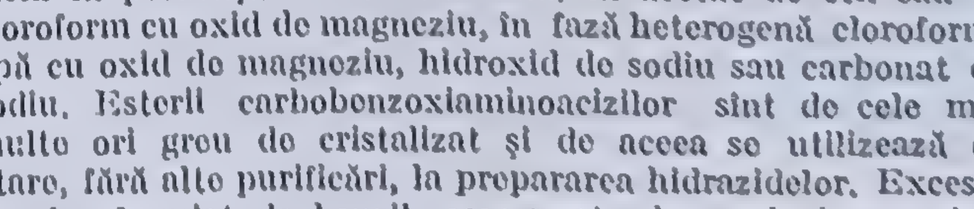
$$\rightarrow PhCH_2OCONH—CHR—COOH \text{ sau}$$

$$Cbz—NH—CHR—COOH$$

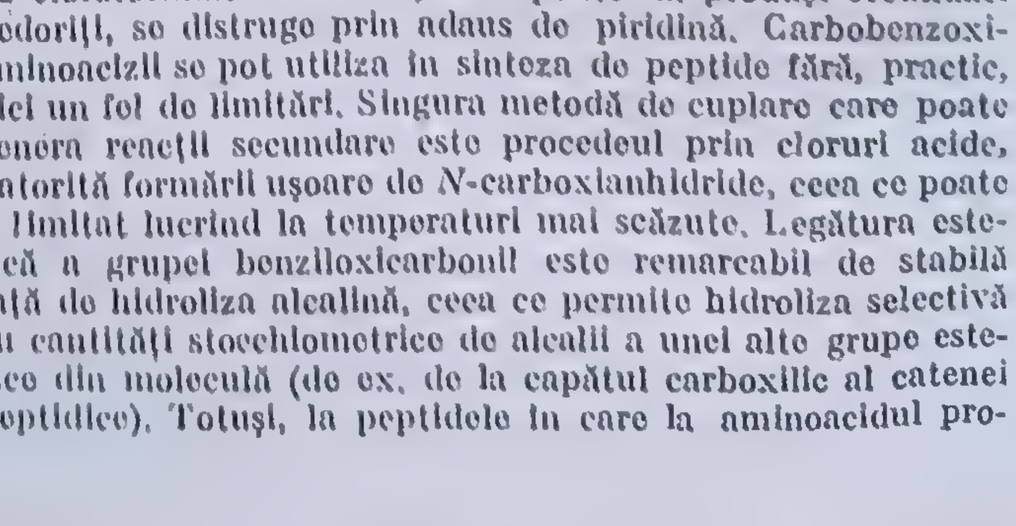
(Grupa $PhCH_2OCO$— se notează prescurtat în formule în forma Cbz). Cloroformiatul de benzil se prepară din alcool benzilic şi fosgen:

$$PhCH_2OH + COCl_2 \rightarrow PhCH_2OCOCl + HCl$$

Avantajele deosebite ale protejării cu grupa carbobenzoxi sînt uşurinţa de preparare a derivaţilor, stabilitatea lor, aplicabilitatea practic universală în sinteza de peptide, şi poate cel mai important, metodele numeroase de eliminare selectivă a grupei protectoare. Un alt avantaj specific faţă de alte grupe blocante este tendinţa redusă de a provoca racemizarea în cursul reacţiei de blocare şi de deblocare. **C.** se pretează şi la protejarea poliaminoacizilor (lisină, arginină, ornitină), aplicînd metoda uzuală de lucru. Pentru protejarea selectivă a funcţiei ω-amino, se efectuează **c.** complecşilor de cupru ai aminoacizilor respectivi. O limitare importantă a procedeului de protejare prin **c.** este determinat de faptul că clorurile acide preparate de la carbobenzoxiaminoacizi, stabile la rece, formează uşor *N*-carboxianhidride (anhidride Leuchs) prin încălzire:

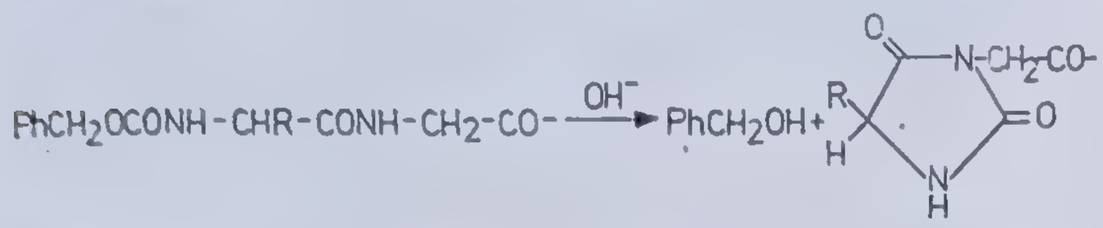


De aceea se recomandă utilizarea pentaclorurii de fosfor la prepararea clorurilor acide ale aminoacizilor protejaţi deoarece reacţionează la rece şi nu clorura de tionil care impune temperaturi mai ridicate. Totuşi, formarea *N*-carboxianhidridelor este avantajoasă pentru **c.** selective ale aminoacizilor bazici:

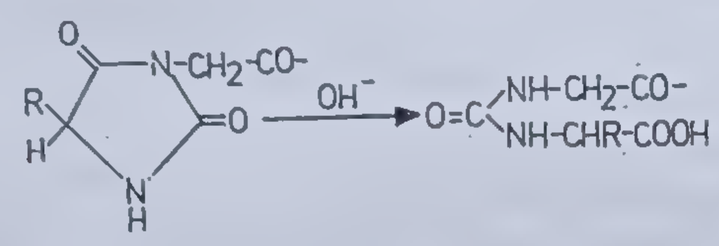


C. grupei guanidinice din arginină se efectuează în condiţii puternic alcaline. Peptidele se pot carbobenzoxila în soluţii apoase cu oxid de magneziu drept agent bazic. **C.** esterilor aminoacizilor se poate realiza prin diverse procedee: în cloroform în prezenţă de trietilamină, în acetat de etil sau în cloroform cu oxid de magneziu, în fază heterogenă cloroform/apă cu oxid de magneziu, hidroxid de sodiu sau carbonat de sodiu. Esterii carbobenzoxiaminoacizilor sînt de cele mai multe ori greu de cristalizat şi de aceea se utilizează ca atare, fără alte purificări, la prepararea hidrazidelor. Excesul de cloroformiat de benzil, care poate da produşi secundari nedoriţi, se distruge prin adaus de piridină. Carbobenzoxiaminoacizii se pot utiliza în sinteza de peptide fără, practic, nici un fel de limitări. Singura metodă de cuplare care poate genera reacţii secundare este procedeul prin cloruri acide, datorită formării uşoare de *N*-carboxianhidride, ceea ce poate fi limitat lucrînd la temperaturi mai scăzute. Legătura esterică a grupei benziloxicarbonil este remarcabil de stabilă faţă de hidroliza alcalină, ceea ce permite hidroliza selectivă cu cantităţi stoechiometrice de alcalii a unei alte grupe esterice din moleculă (de ex. de la capătul carboxilic al catenei peptidice). Totuşi, la peptidele în care la aminoacidul pro-

tejat prin c. este atașat un rest de glicină, prin tratare cu alcalii se elimină alcool benzilic și se formează un derivat de hidantoină



iar cu exces de alcalii se desface și ciclul hidantoinic și rezultă un derivat de uree :



Grupa carbobenzoxi este rezistentă la amoniac și la hidrazină, ceea ce permite conversia ușoară a esterilor carbobenzoxiaminoacizilor în amidele sau hidrazidele corespunzătoare, acestea fiind intermediari potriviți în sinteza azidelor utilizate ulterior în cuplarea cu alți aminoacizi. Îndepărtarea grupei protectoare carbobenzoxi se poate face în condiții foarte blînde, prin hidrogenare catalitică. Reacția decurge prin formarea intermediară a acidului carbamic care se decarboxilează, în final rezultînd aminoacidul sau peptida, toluen și dioxid de carbon

$$PhCH_2OCONH—CHR—COOH + H_2 \xrightarrow{Cat.} PhCH_3 +$$

$$+ HOOC—NH—CHR—COOH$$
$$\downarrow$$
$$CO_2 + H_2N—CHR—COOH$$

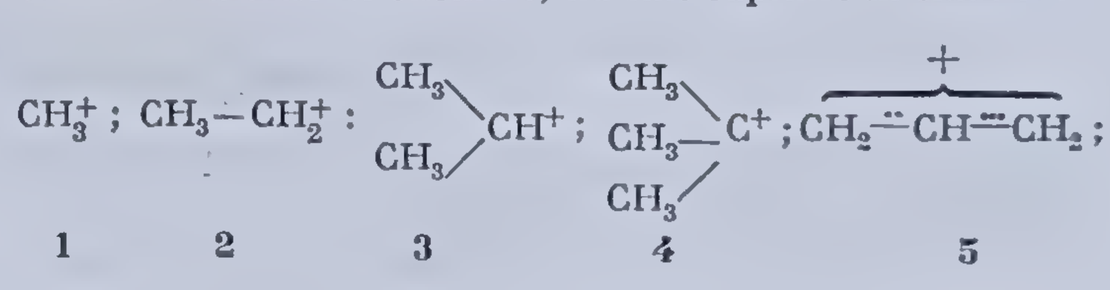
Catalizatorii cei mai folosiți sînt negrul de paladiu, Pd/C sau $Pd/BaSO_4$. În general se utilizează cantități mai mari de catalizator decît la hidrogenările uzuale. Deseori se ajunge chiar la cantități egale de substrat și de catalizator și timpi de reacție foarte lungi. Alegerea solventului este dependentă de natura materiei prime și a produșilor dar foarte des se utilizează un amestec de metanol-acid acetic-apă pentru obținerea de peptide. Compușii foarte puțin solubili se hidrogenează în acid acetic glacial sau ca suspensie în DMF. Un dezavantaj este hidrogenarea simultană și a altor grupări (esteri benzilici sau grupe nitro) care nu poate fi controlată. Aminoacizii conținînd sulf nu pot fi hidrogenați catalitic. De aceea s-au imaginat și alte metode de decarbobenzoxilare. White (1934) a pus la punct procedeul de hidroliză cu acid clorhidric. Metoda se realizează cu HCl 12 *N* la 37°C, în 1—1,5 h, sau cu HCl etanolic la 0°C, în 30 h. Totuși, cea mai eficientă metodă de hidroliză acidă este cu acid bromhidric în acid acetic glacial, deși s-au mai descris și alte sisteme de solvenți. Reacția este terminată după 30 min la temperatura camerei cu 3 echivalenți de HBr

$$PhCH_2OCO—NH—CHR—COOH + HBr \rightarrow PhCH_3Br +$$

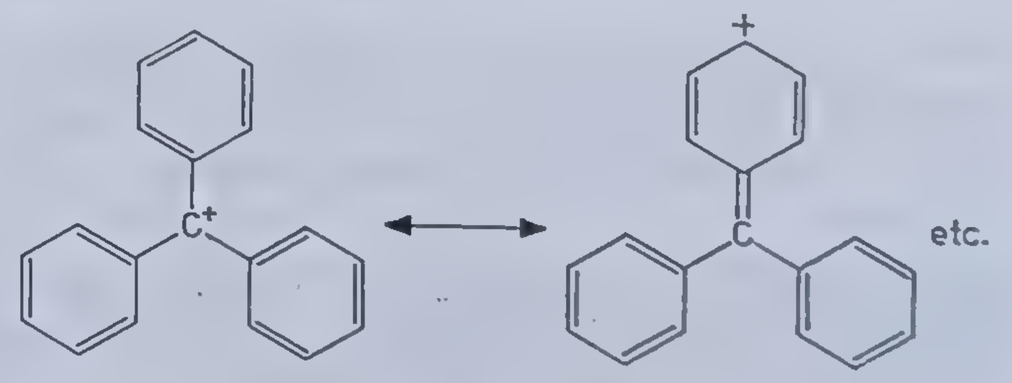
$$+ HOOC—NH—CHR—COOH$$
$$\downarrow$$
$$CO_2 + H_2N—CHR—COOH$$

Reacția cu acidul bromhidric este un procedeu specific care poate fi aplicat chiar în prezența grupelor formil sau tritil. Legătura peptidică este scindată de acidul bromhidric doar după o încălzire de 8 h la 100°C. De asemenea, grupele tosil și ftalil de protejare a funcției aminice nu sînt scindate în condițiile decarbobenzoxilării. Totodată, grupele esterice rezistă destul de bine la hidroliză cu acidul bromhidric. Ordinea de stabilitate a esterilor scade astfel : metil ~ etil > *p*-nitrobenzil > ciclohexil > benzil. Weygand și Steglich (1959) au descris un procedeu de decarbobenzoxilare prin fierbere în acid trifluoroacetic care durează 12—150 min. Reacția decurge cu degajare de dioxid de carbon și cu formare de trifluoroacetat de benzil, care poate însă benzila nucleele benzenice ale aminoacizilor aromatici. Această reacție secundară poate fi împiedicată prin adăugarea în amestecul de reacție de fenol, rezorcinol sau anisol cu reactivitate mult mai mare. Harington și Mead au descris o metodă de deprotejare cu iodură de fosfoniu, modificată ulterior de Waldschmidt-Leitz și Kuhn care utilizează acid iodhidric și acid acetic glacial. Siffard și du Vigneaud (1935) au descris scindarea reductivă a grupei carbobenzoxi cu sodiu în amoniac lichid. În acest sistem rezultă bibenzil ca principal produs secundar. Metoda prezintă numeroase dificultăți legate de izolarea și purificarea peptidelor. În fine, Birkhofer (1961) efectuează decarbobenzoxilarea prin reducere cu trietilsilan. Succesul remarcabil al metodei de c. a determinat căutarea altor sisteme de protejare uretanice. Cu excepția grupei *t*-butoxicarbonil, nici una din grupele carbobenzoxi modificate nu au dat rezultate îmbunătățite și nu a devenit competitivă. Printre grupele utilizate au fost : *p*-bromo-, *p*-cloro-, *p*-nitro- și *p*-metoxibenziloxicarbonil, alil-, ciclopentil-, ciclohexil-, *p*-toliloxicarbonil, fenoxicarbonil sau feniltiocarbonil.

CARBOCATIONI, specii cationice organice, în care sarcina este fie concentrată la un atom de carbon (**1** — **4**), fie, delocalizată (**5** — **8**), cel puțin unul din atomii sistemului conjugat fiind un atom de carbon. Speciile ionice organice, cum ar fi sărurile de oxoniu **9**, nu sînt cuprinse în clasa **c.** :

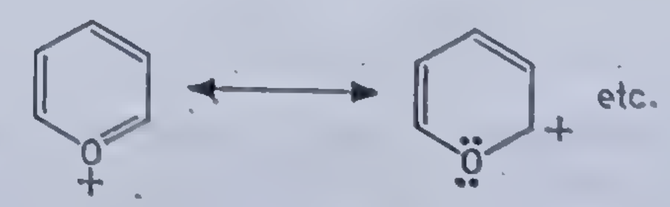


1 **2** **3** **4** **5**

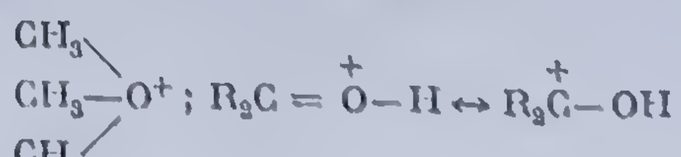


6

7



8

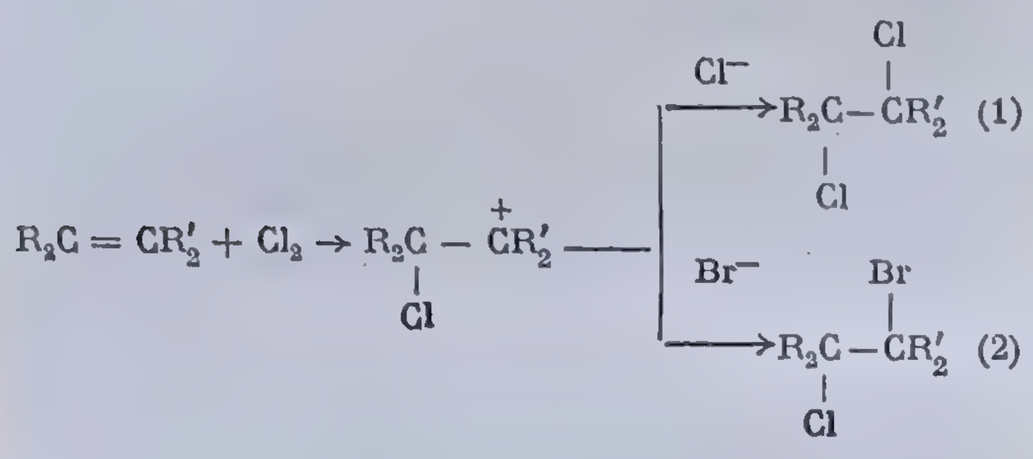


9 **10**

Sărurile compușilor carbonilici, **10**, numite de multe ori săruri oxoniu, în urma definiției date mai sus, trebuie să fie considerate drept **c.** cu stabilizare heteroatomică. **C.** sînt intermediari reactivi de reacție și, cu unele excepții (de ex., **6**, **8** etc.), nu pot fi izolați. Existența lor a fost dedusă din analiza produșilor de reacție, din studii cinetice și studii ste-

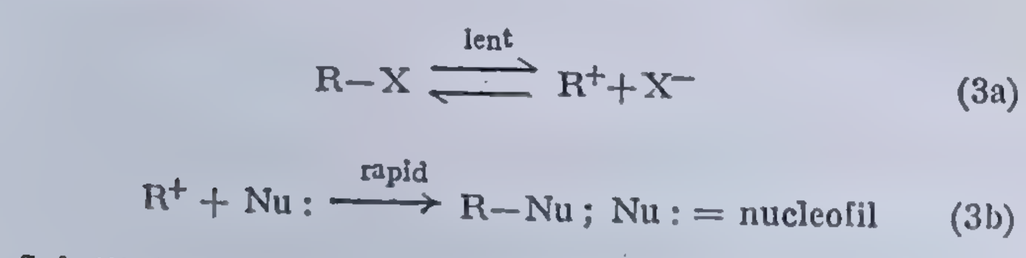
reochimice a unei mari varietăţi de reacţii organice. Cercetători cunoscuţi în chimia organică, cum ar fi H. Meerwein, C. K. Ingold, E.D. Hughes, C. D. Nenițescu, P. D. Bartlett, S. Winstein, G. A. Olah, H. C. Brown şi mulţi alţii şi-au legat numele lor de dezvoltarea şi fundamentarea conceptului de c. drept intermediari în reacţiile organice decurgînd în soluţie.

Istoric şi nomenclatură. Primul cation organic identificat ca atare a fost cationul de trifenilmetil (numit şi ion de tritil) **6** în 1901 de către Gomberg, cel care cu un an mai devreme identificase şi radicalul liber corespunzător. Un an mai tîrziu, A. Bayer şi V. Villiger constată că săruri similare lui **6** pot fi obţinute printr-o varietate de metode, pornind fie de la triarilmetani, Ar_3CH, triarilclorometani, Ar_3CCl sau triarilcarbinoli, Ar_3COH. El denumeşte aceste săruri drept *săruri de carboniu.* (Numele de ion de carboniu a fost termenul care a fost adoptat pentru cationii organici, fiind singurul folosit pînă în jur de anul 1972.) Dezvoltarea teoriei electronice a reacţiilor organice a fost următorul pas în recunoaşterea şi identificarea produşilor de acest tip. Astfel, în 1925, A. W. Francis, studiind produşii de reacţie obţinuţi prin adiţia halogenilor la alchene în soluţii în prezenţă de săruri, identifică apariţia de carbocationi în aceste reacţii :

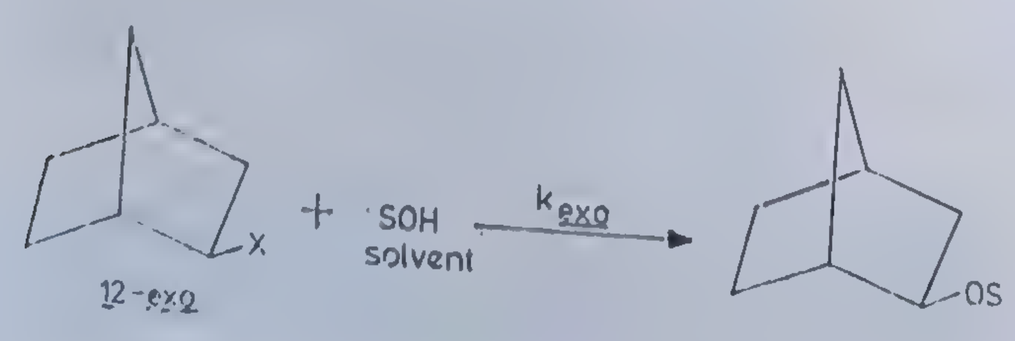


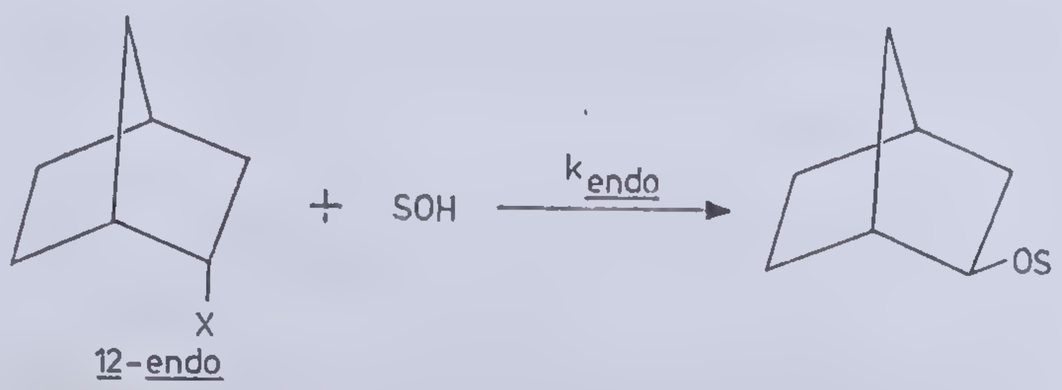
etc.

Pasul cel mai important făcut în identificarea c. în reacţiile chimice au fost studiile cinetice sistematice ale lui C. K. Ingold şi E. D. Hughes, efectuate între anii 1928—1950, privind substituţia nucleofilă la carbonul saturat şi substituţia electrofilă aromatică. Datele cinetice ale acestor autori, cuplate cu studii sistematice ale inversiei Walden, au dus la concluzia că substituţia nucleofilă poate decurge fie direct (mecanism SN2), fie în trepte (mecanism SN1), în care, în aceasta din urmă, în etapa determinantă de viteză, rezultă cationi organici :



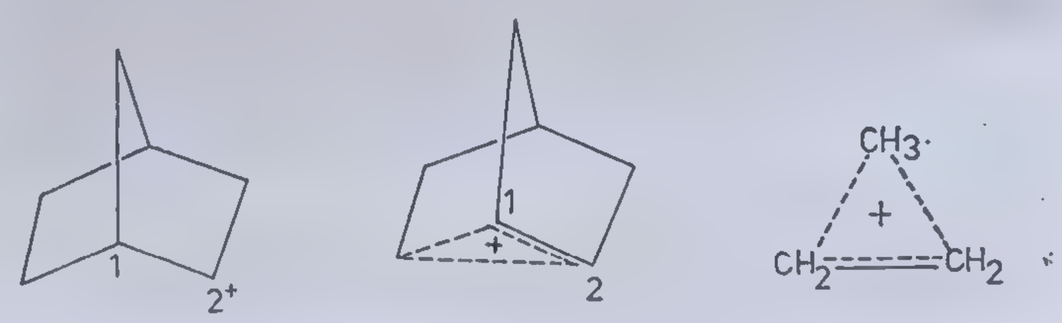
Substituţia nucleofilă la carbonul saturat este cea care a dus apoi la lărgirea conceptului de c. în chimia organică. Reluînd o idee a lui C. L. Wilson (1939), S. Winstein (1948) studiază cinetica solvolizei derivaţilor de 2-norbornil **12**, **12**-*exo* şi **12**-*endo* ;





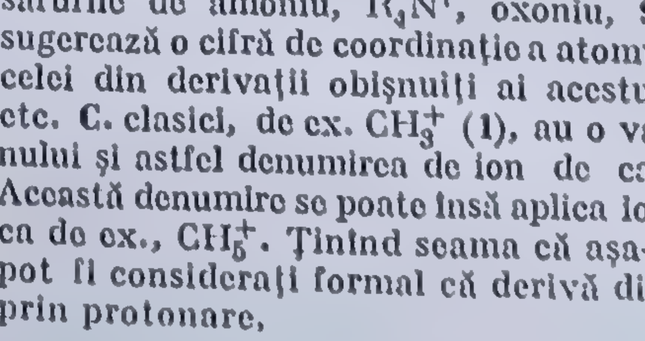
(5)

Din valoarea raportului k_{exo}/k_{endo} determinată (care, în funcţie de natura lui X şi a substituenţilor din sistemul biciclo [2.2.1] heptanic poate ajunge pînă la 10^5), din studii stereochimice şi mai tîrziu prin calcule teoretice şi studii de rezonanţă magnetică nucleară (RMN), s-a ajuns la concluzia că intermediarul format în reacţii de tip (4) şi (5) nu poate fi formulat prin mijloacele grafice ale teoriei organice clasice (de ex., **13**) ; o formulare mai corectă este reprezentată de formula **14** (simetrie C_s), în care atomii din poziţiile 1 şi 2 ale sistemului devin echivalenţi :



13 **14** **15**

În structura **14**, al cărui model cel mai simplu este ionul **15** (ciclopropanul protonat), unul din atomii de carbon ai sistemului este pentacoordinat. Asemenea specii au fost denumite de J. D. Roberts (1951) *ioni neclasici,* în opoziţie cu **c.1—8** **10, 11, 13,** care sînt denumiţi *ioni clasici* (cifra de coordinaţie a atomului de carbon, cel puţin într-una dintre structurile limită ale acestuia, este trei). Existenţa a două tipuri diferite de c., unii care pot fi descrişi prin structuri clasice şi ceilalţi prin structuri care contravin teoriei structurii clasice a fost amplu demonstrată ulterior de studiul c. prin spectre RMN a soluţiilor acestora în superacizi (denumiţi sugestiv şi *acizi magici*), cum ar fi FSO_3H, $SO_2—SbF_5$, $HF — BF_3$ etc. Aceştia au proprietatea ca fiind acizi mult mai puternici decît acizii anorganici tradiţionali (de ex. H_2SO_4) generează cu uşurinţă c. chiar şi din alcani, pe de o parte, păstrează integritatea atomilor de carbon din c., pe de altă parte, şi permit observarea directă a cationului prin mijloace fizice moderne (de ex., RMN). Pionier în acest domeniu, cu o contribuţie remarcabilă în studiul intermediarilor c. în reacţiile organice, este G. A. Olah. Acesta a reuşit să observe şi chiar să determine structura unor specii cationice cum ar fi ionul CH_5^+, cel mai simplu reprezentant al unui cation organic pentacoordinat. Acumularea materialului experimental în acest domeniu l-a condus pe Olah să reconsidere denumirea de ioni de carboniu, folosită pînă atunci pentru toate tipurile de cation organici. El arată în 1972 că terminaţia „oniu", întîlnită în sărurile de amoniu, R_4N^+, oxoniu, **9**, sulfoniu, R_3S^+ etc. sugerează o cifră de coordinaţie a atomului central, superioară celei din derivaţii obişnuiţi ai acestuia, $R_3N:$, $R_2O:$, $R_2S:$ etc. C. clasici, de ex. CH_3^+ (**1**), au o valenţă inferioară metanului şi astfel denumirea de ion de carboniu este derutantă. Această denumire se poate însă aplica ionilor pentacoordinaţi, ca de ex., CH_5^+. Ţinînd seama că aşa-numiţii cationi clasici pot fi consideraţi formal că derivă din *carbene* (v. *Carbene*) prin protonare,



(4)

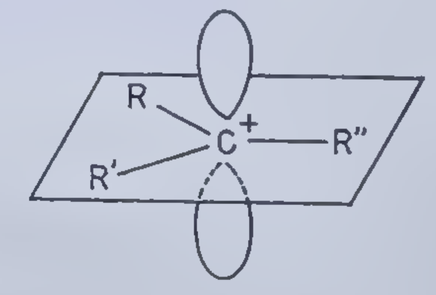
el propune drept nume generic pentru toate speciile cationice ale carbonului acela de **c.**, aşa cum se folosea încă de multă vreme denumirea de *carbanion* (v. *Carbanion*) pentru anionii carbonului. Pentru cationii neclasici denumirea de ion de carboniu, fiind corectă, se păstrează. În consecinţă **c.** se împart astfel:

Carbocationi { ioni de carbeniu (de ex., CH_3^+) ; ioni de carboniu (de ex., CH_5^+)

Denumirea fiecărui ion se poate forma din specia (stabilă sau instabilă) din care cationul poate fi considerat că a derivat, prin adăugarea terminaţiei potrivite, *eniu* sau *oniu*. Astfel, **c. 1**, derivînd formal de la metenă, CH_2, se va numi ion de *meteniu*, în timp ce CH_5^+, derivînd de la metan, poartă denumirea de ion de *metoniu*. Cationii **2** şi **3**, putînd rezulta formal şi real din etenă, respectiv propenă, sînt ioni de *eteniu*, respectiv de *izopropeniu*. Pentru cationii clasici (carbeniu) se aplică foarte curent şi denumirea de *ioni de alchil*; deci, cation metil **1**, etil **2**, cation izopropil **3** sau cation *t*-butil **4**. Termenul de **c.**, folosit sporadic înainte (de ex., şi în ediţiile mai vechi ale *Chimiei organice* a lui C. D. Neniţescu) este folosit astăzi în mod curent. Termenul de *ion de carbeniu* nu are încă o circulaţie la fel de largă, în ciuda faptului că este logică, mulţi autori preferind nomenclatura veche de ioni de carboniu.

Clasificare şi structură. În mare, ionii pozitivi ai carbonului se pot clasifica în cele două clase menţionate anterior, ioni de carbeniu şi ioni de carboniu. Necesitatea de a face diferenţieri în fiecare grupă din aceşti **c.**, atît în ceea ce priveşte stabilitatea lor cît şi structura lor, a determinat pe Neniţescu (1968) şi mai tîrziu pe Olah (1972), ca pe baza acestor argumente (structură, stabilitate) să grupeze **c.** în clase distincte. În cele ce urmează, pentru ionii de carbeniu vom urma clasificarea lui Neniţescu, adoptînd pentru ioni de carboniu clasificarea lui Olah.

Ioni de carbeniu. Ioni de alcheniu simpli (prototipuri **c. 1—4**). Atomul central din aceşti **c.** poartă întreaga sarcină electrică a cationului. Hibridizarea atomului de carbon cationic este sp^2, structura acestora fiind plană:



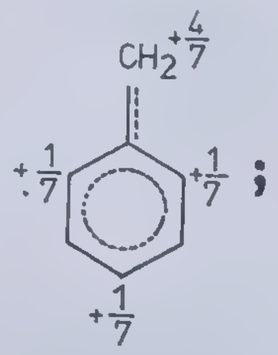
16

După gradul de substituţie a atomului de carbon central ionii de alcheniu pot fi cationi primari (**1**, **2**), secundari (**3**) sau terţiari (**4**). Structura plană a acestora (**16**) este argumentată atît teoretic, cît şi experimental. Chiar dacă toţi substituenţii atomului de carbon sînt diferiţi (în **16**, $R \neq R' \neq R''$), cationul mai posedă încă un plan de simetrie (grup C_s) şi reacţiile care implică asemenea intermediari au loc cu pierderea activităţii optice. Calcularea teoretică a stabilităţii acestor **c.**, precum şi determinarea experimentală a energiilor lor de formare indică următoarea descreştere a stabilităţii acestor ioni: $R_3C^+ \gg R_2CH^+ > RCH_2^+$. După R. S. Muliken, stabilitatea mai mare a cationilor secundari şi terţiari se datoreşte *hiperconjurării*. *Cationi polienici aciclici*. Cel mai simplu reprezentant este ionul alilic **5**. Stabilitatea acestora creşte cu gradul de delocalizare a electronilor π în sisteme de tip **17** (deci cu numărul de duble legături):

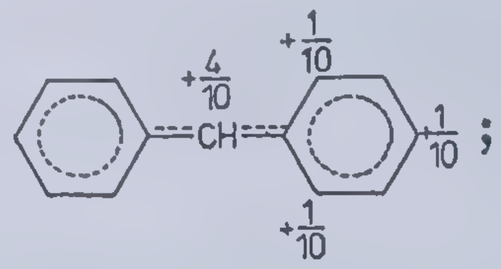
$$RCH{=}CH{-}(CH{=}CH)_n{-}\overset{+}{C}HR' \leftrightarrow \overset{+}{R}CH{-}(CH{=}CH)_n{-}CH{=}CHR' \text{ etc.}$$

17 ($n = 0$, ion alilic)

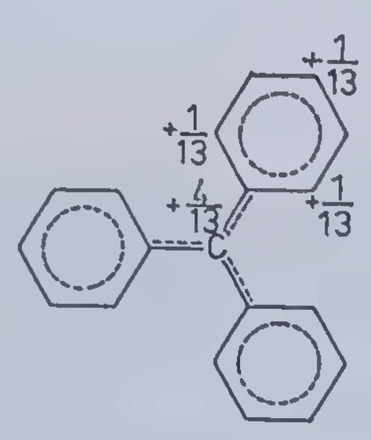
Stabilitatea acestor *c.* poate fi apreciată aplicînd metoda lui E. Hückel a orbitalilor moleculari (metodă HMO), în perfectă concordanţă cu rezultatele experimentale observate. *Ioni de aril-, diaril- şi triarilmetil*. Stabilitatea lor creşte cu gradul de substituţie a atomului central cu grupe aril. Ionul cel mai stabil, cel care a fost şi primul **c.** observat, este ionul de trifenilmetil (tritil) **6**. Sarcina pozitivă în cationul benzilic **18**, benzhidrilic **19** şi tritilic **6**, conform calculelor HMO este în mare parte delocalizată în nucleele aromatice:



18

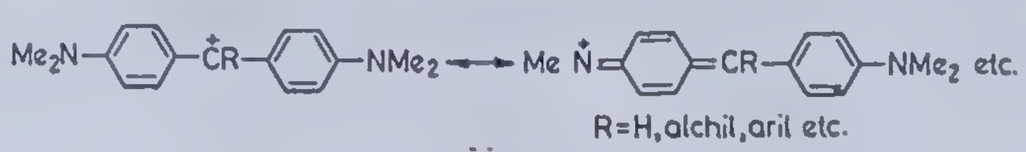


19



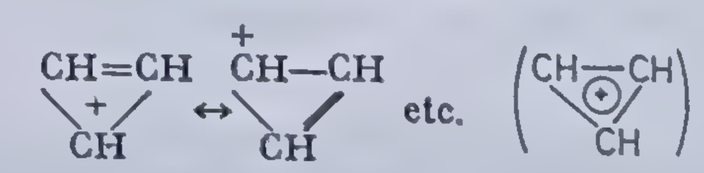
6

Grupele donoare de electroni, aşa cum a observat şi Bayer (1902), măresc stabilitatea cationilor de acest tip. Coloranţii difenil- şi trifenilmetanici, de ex. **20**, trebuie să fie consideraţi ca derivînd de la aceşti **c.**:

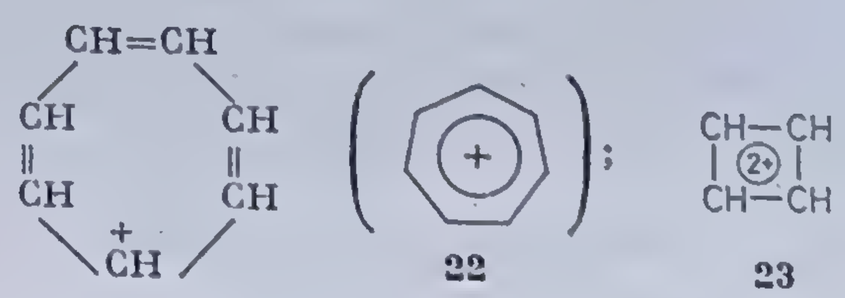


20

Cationi polienici ciclici. Teoria lui Hückel a orbitalilor moleculari (1931) a prevăzut ca sistemele polienice, cu conjugare continuă, neutre sau ionice, avînd un număr de $4n + 2$ electroni π, să fie aromatice (să posede o stabilitate excepţional de mare faţă de sisteme ionice înrudite). Fără a fi cunoscuţi la acea dată, Hückel a prevăzut teoretic o stabilitate excepţională pentru cationul de ciclopropenil (**21**) şi pentru cationul de cicloheptatrienil (ion de tropiliu, **21**):



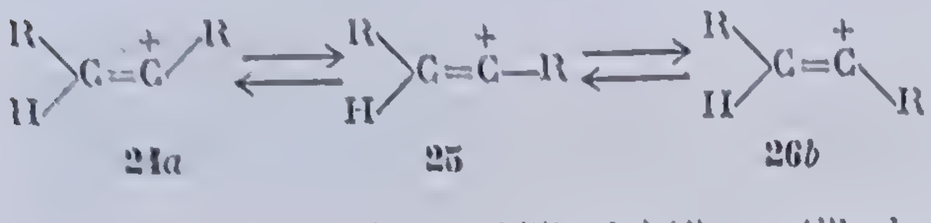
21



22 **23**

Verificarea experimentală a calculelor lui Hückel, pentru aceste sisteme, a fost făcută mult mai tîrziu. R. Breslow (1958) a identificat cationi de tip **21**, iar W. E. Doering (1954) a fost primul care a obţinut cationul de tropiliu **22**. Teoria lui Hückel prevede că şi speciile dicationice, de ex., **23**, să fie stabile, fapt confirmat în ultimii ani (Olah, 1982).

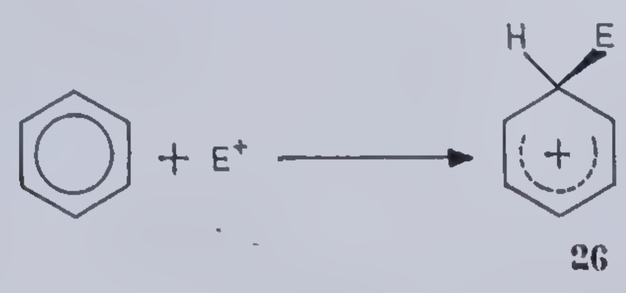
Ioni vinilici (ioni alchinilu) pot fi consideraţi că derivă de la alchine prin protonare. În aceşti c., atomul de carbon cationi: poate avea o hibridizare sp^2 (24) sau o hibridizare *sp* (25)



(6)

24a 25 26b

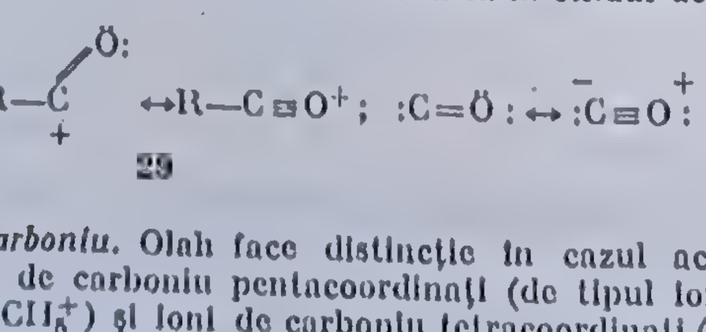
Datorită stabilirii rapide a echilibrului (6), reacţiile decurgînd prin astfel de intermediari nu decurg stereospecific. Printre cei care au fundamentat intervenţia acestor c. în reacţii organice trebuie amintiţi H. G. Richey, M. Hanack, P. J. Stang şi H.M.R. Hoffman. *Ioni areniu.* Ionii de areniu sînt intermediarii obişnuiţi ai substituţiei aromatice electrofile:



(7)

26

C. 26 sînt de fapt cationi pentadienilici (17 cu $n = 1$). După H. C. Brown, c. aceştia mai sînt denumiţi şi complecşi σ, pentru a sublinia că electrofilul se leagă de nucleu printr-o legătură σ, atomul atacat schimbîndu-şi hibridizarea din sp^2 în hibridizare sp^3. Prima izolare a unui ion de areniu stabil (ionul de heptametilbenzeniu) a realizat-o W. E. Doering în 1958. Începînd din acelaşi an, G. A. Olah a reuşit să demonstreze existenţa acestora la temperaturi joase, folosind spectrometria RMN. *Cationi aril.* Intervin în reacţiile sărurilor de diazoniu aromatice. Nu se bucură de o stabilitate deosebită.



27

În caz că nucleul este substituit cu grupe donoare de electroni, ca în 27, aceşti c. au o comportare similară carbenelor (v. *carbene*).

Cationi cu stabilizare heteroatomică. Dacă de centrul cationic este legat un heteroatom posedînd electroni neparticipanţi, c. devine deosebit de stabil:

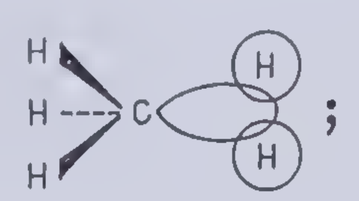
$$R_2\overset{+}{C}-X: \leftrightarrow R_2C=X^+ \quad (X = \text{halogen, OR, } NR_2 \text{ etc.})$$

28

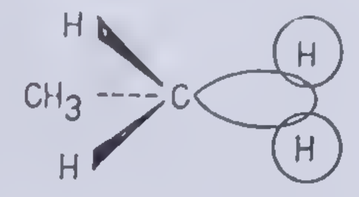
Dintre halogeni, fluorul este cel mai eficace în stabilizarea acestor specii, iar grupa NR_2 este mai eficace decît grupa OR. În aceeaşi categorie de c. trebuie considerate sărurile de piriliu 8 (stabilizare aromatică, conform regulei lui Hückel) sau cationii acil 29. Conjugarea care are loc în aceştia din urmă este asemănătoare cu cea întîlnită la oxidul de carbon:

29

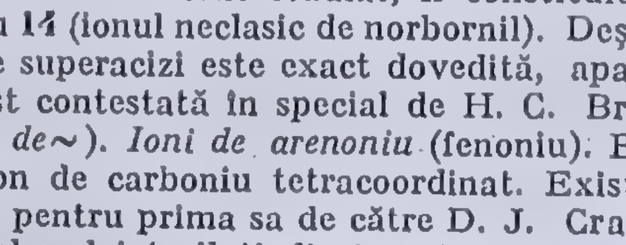
Ioni de carboniu. Olah face distincţie în cazul acestor c. între ioni de carboniu pentacoordinaţi (de tipul ionului de metoniu, CH_5^+) şi ioni de carboniu tetracoordinaţi (de tipul ionului 15). *Ionul de metoniu.* Pentru ionul de metoniu sînt posibile mai multe structuri. Prin studiile sale, G. A. Olah şi colab. au demonstrat că simetria acestuia este C_s şi în consecinţă structura sa este 30:



30

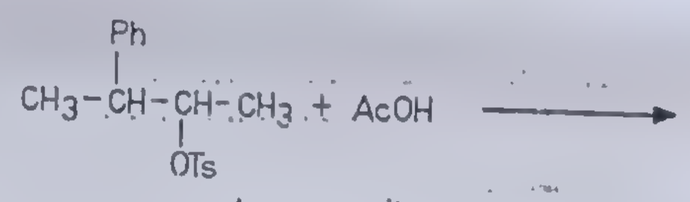


31



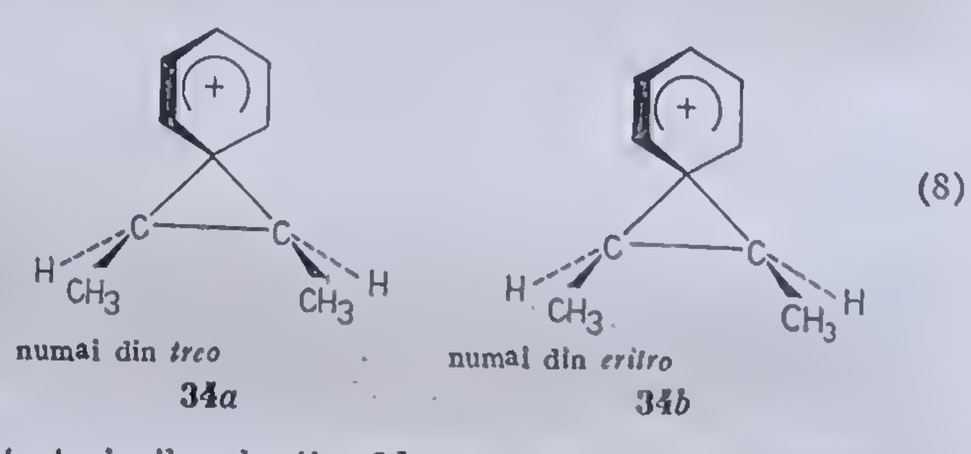
32

Ionii de alconiu superiori, cum ar fi ionul de etoniu, pot avea structuri. În 31, structura este asemănătoare ionului de metoniu 30. Asemenea specii pentacoordinate sînt denumiţi ioni de *II*-alconiu. Cealaltă structură corespunde ionilor de carboniu tetracoordinaţi şi este denumită ioni de *C*-alconiu. *Ionii de ciclopropanoniu* (ciclopropani protonaţi). Ciclopropanii protonaţi sînt un exemplu de ioni de carboniu tetracoordinaţi. Structura cea mai probabilă a acestuia corespunde structurii 15. În realitate, şi în aceşti c. unul dintre atomii sistemului este pentacoordinat. Diferenţierea este necesară datorită faptului că atacul nucleofilului la aceşti c. se produce de regulă la atomii tetracoordinaţi. Un caz aparte al acestor ioni, fiind şi cel mai intens studiat, îl constituie ionul de norbornanoniu 14 (ionul neclasic de norbornil). Deşi existenţa sa în medii de superacizi este exact dovedită, apariţia sa în solvolize a fost contestată în special de H. C. Brown (v. şi *Norbornil, ion de~*). *Ioni de arenoniu* (fenoniu). Este un alt exemplu de ion de carboniu tetracoordinat. Existenţa sa a fost observată pentru prima sa de către D. J. Cram în 1949, în solvoliza celor doi tosilaţi diastereoizomeri, 33:



treo sau *eritro*

33



numai din *treo* 34a

numai din *eritro* 34b

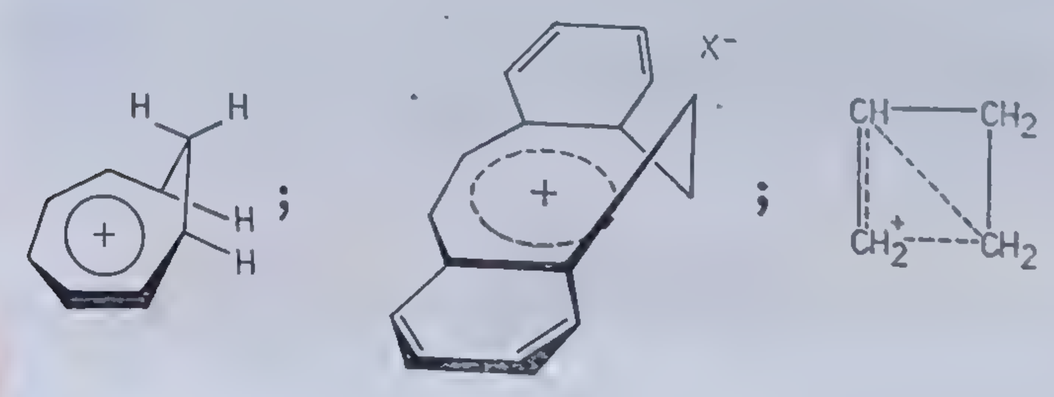
(8)

Existenţa ionilor de tip 34 este certă şi se bazează pe date cinetice, natura produşilor de reacţie obţinuţi şi mai ales pe stereochimia solvolizelor. Într-adevăr, 33 conţine doi atomi chirali în moleculă, fiind scindabil în enantiomeri. În solvoliza *treo* derivatului se formează intermediarul simetric 34a (grup C_s), activitatea optică se pierde astfel. Intermediarul 34 obţinut din *eritro* este chiral (grup C_2), activitatea sa optică păstrîndu-se în reacţie. În studiul ionilor de fenoniu mai trebuie menţionaţi în afară de D. J. Cram, S. Winstein, H. C. Brown, P. R. Schleyer şi la noi în ţară C. D. Nenitescu şi Ecaterina Ciorănescu-Nenitescu. *Ioni homoaromatici.* Primul ion de acest tip a fost identificat în 1955 de către S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton şi R. B. Woodward, din date cinetice. Ionul 35 trebuie considerat un ion de bishomociclopropeniliu. Ionul de trishomociclopropeniliu 36 simplu a fost identificat de Winstein în 1961. Un

derivat al acestuia cu o structură mai complicată (37) a fost obținut de H. Tanida, T. Tsuji și T. Irie în 1967.

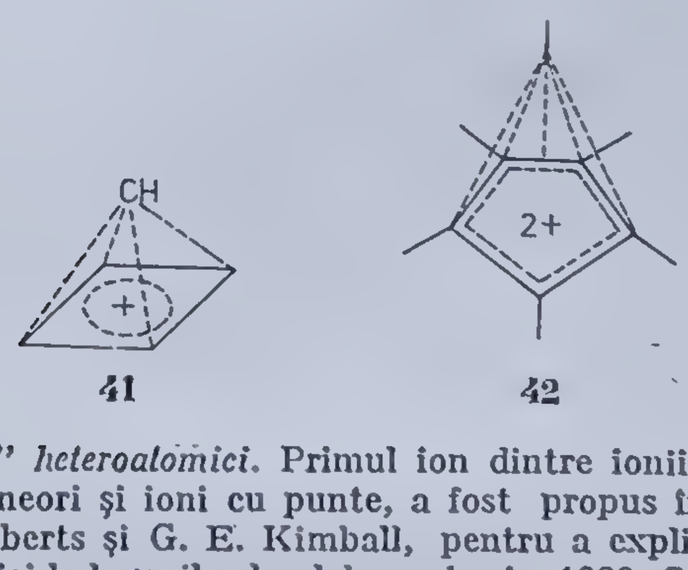
35 36 37

Un ion homoaromatic mult studiat este ionul de homotropiliu (38) (S. Winstein, 1965), identificat prin spectrometrie RMN. În mod similar, G. Mateescu, C. D. Nenițescu și G. Olah au identificat ionul de dibenzohomotropiliu (1968), 39. *Ionul de biciclobutoniu*, 40 a fost propus ca intermediar în solvolize în 1951 de către J. D. Roberts și H. Mazur.



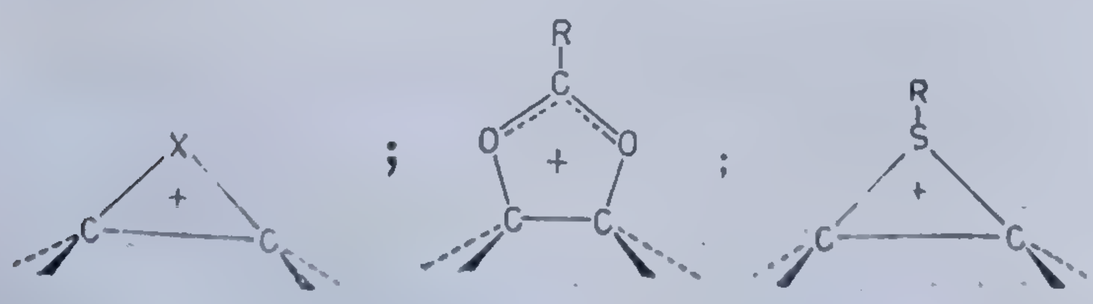
38 39 40

Ioni de carboniu cu delocalizări mai avansate decît cei menționați au fost deduși fie din calcule teoretice, fie din studiul spectrelor RMN ale precursorilor acestora dizolvați în superacizi (de ex., FSO_3H-SbF_5). Astfel calcule teoretice pentru ionul $(CH_5)^+$ arată că structura cea mai stabilă trebuie să fie cea a unei piramide pătratice (R. Hoffmann, 1972), 41. Dicationul 42 este indicat de date RMN precum și de date privind produșii de reacție ce se pot obține din soluțiile dicationului (H. Hogeveen, 1974).



41 42

Ioni „oniu" heteroatomici. Primul ion dintre ionii neclasici, denumiți uneori și ioni cu punte, a fost propus în 1937 de către I. Roberts și G. E. Kimball, pentru a explica stereochimia adiției halogenilor la alchene, iar în 1939, S. Winstein și H. J. Lucas l-au identificat în solvolize. Denumirea folosită pentru ei este de ion de haloniu. Ionii de haloniu 43 au fost observați direct prin RMN (G. A. Olah), și se cunosc în momentul de față energiile lor de formare în soluții de acid puternic (de ex., FSO_3H-SbF_5):



43 45 46

Ionii de bromoniu (X = Br) sînt mult mai stabili decît cei de cloroni (X = Cl). Nu se cunosc ioni de floroniu. Ca reactivitate și structură, ionii de haloniu seamănă cu ionii de carboniu tetracoordinați (de ex., ionul de fenoniu). În solvolize au mai fost identificați ioni de acetoxoniu (45) iar în aditii, de ex., ioni de sulfoniu 46, similari în reactivitatea lor cu ionii de haloniu.

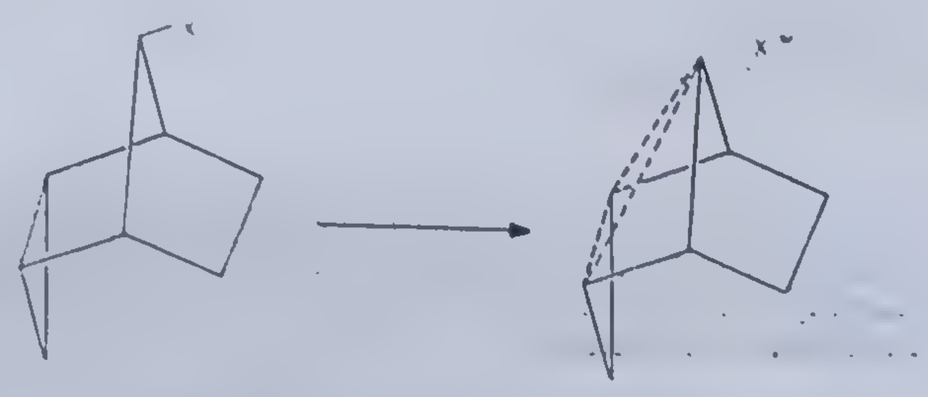
Generarea. Ionizarea compușilor covalenți conform ecuației generale (9) stabilită de Winstein în 1956:

$$R-X \rightleftharpoons \underset{\text{pereche intimă de ioni}}{R^+X^-} \rightleftharpoons \underset{\text{pereche de ioni despărțită de solvent}}{R^+//X^-} \rightleftharpoons \underset{\text{ioni disociați}}{R^+ + X^-} \qquad (9)$$

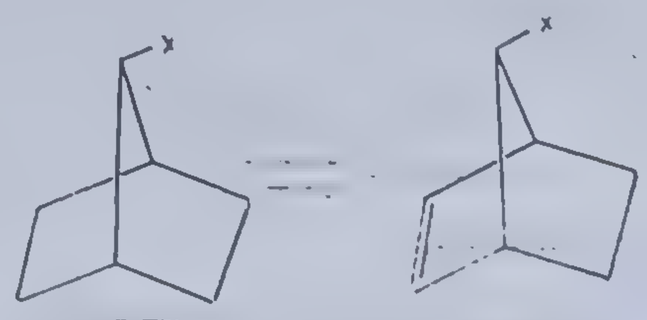
Astfel de procese sînt întîlnite în reacțiile de tip SN1 (solvolize) și pot duce atît la ioni de carbeniu cît și la ioni de carboniu. Ionizarea este observată mult mai ușor în prezența unor acizi Lewis, ca de exemplu clorura de aluminiu (în reacții de tip Friedel-Crafts), fluorura de bor, pentafluorura de stibiu etc.

$$R-F + SbF_5 \rightarrow R^+ + SbF_6^- \qquad (10)$$

Astfel, reacția (10) este frecvent aplicată în observarea RMN a c. în medii de superacid. Prezența unor grupe nucleofile vecine centrului de reacție poate ușura ionizarea (asistență anchimerică). Un exemplu îl constituie formarea ionilor de fenoniu prin ionizarea compușilor de tip 33, în care fenilul vecin poate fi considerat că deplasează intern ionul tosilat. Un alt exemplu îl constituie observația lui H. Tanida în formarea ionului de trishomociclopropeniliu 37:



47 37



48 49

Compararea vitezei de reacție a compusului 47, avînd un inel ciclopropanic plasat favorabil față de centrul de reacție, cu a compusului 48 saturat, arată că 47 reacționează de 10^{14} ori mai rapid decît 48. Compararea vitezei de solvoliză a compusului 49, cu o dublă legătură plasată favorabil, a indicat formarea ionului 35, 48 reacționînd de 10^{11} ori mai încet decît 49.

Din alcooli în medii acide:

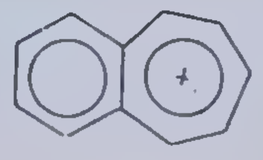
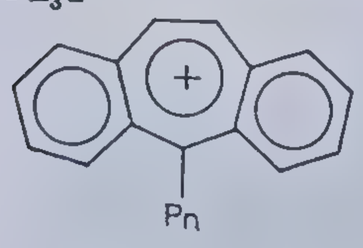
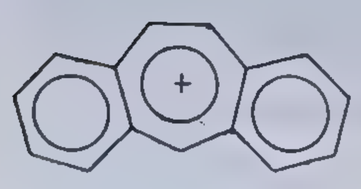
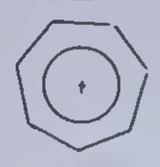
$$R-OH + H^+ \underset{K_{R^+}}{\rightleftharpoons} R^+ + H_2O \qquad (11)$$

În cazul generării c. stabili, echilibrul (11) poate fi studiat cu ușurință spectrofotometric. Constanta de echilibru K_{R^+}, definită pentru reacția inversă, poate constitui o măsură a

stabilității c. (N. C. Deno, 1955). Cîteva valori ale logaritmului negativ (pK_{R+}) determinate fie direct, fie indirect sînt redate în tabelul 1.

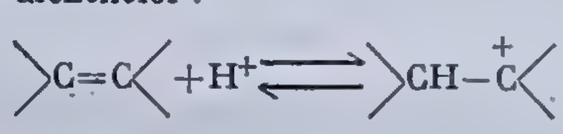
Tabelul 1

Valori pK_{R+} ale unor carbocationi

Cation	pK_{R+}	Cation	pK_{R+}
CH_3^+	−44	Ph−C(⊕)(CH)−C−Ph	+0,32
$Ph-CH_2^+$	−22		
Ph_2CH^+	−13,3		
Ph_3C^+	−7,4	 Ph−C(⊕)(C)−C−Ph | Ph	+1,7
	−6,6		+3,1
	−5,7		+4,7
	−3,7		+8,7
			+9,36
		$(p-Me_2N-C_6H_4)_3C^+$	

Reacția hidrocarburilor cu electrofili. Duce la toate tipurile de c. Exemple tipice sînt:

Protonarea alchenelor:



(12)

Protonarea alcanilor (în superacizi)

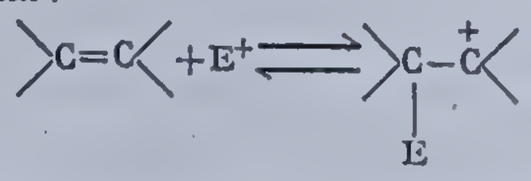
$$CH_4 + H^+ \rightleftharpoons CH_5^+ \quad (13)$$

$$\Delta + H^+ \rightleftharpoons \mathbf{15} \quad (14)$$

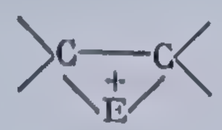
Protonarea polienelor, arenelor

$$RCH=(CH-CH=)_nCHR \rightleftharpoons \mathbf{17} \quad (15)$$

Reacția alchenelor cu electrofili:



(16)

$E^+ = Cl^+, Br^+$ sau 

RCo^+, RHg^+

R^+ etc.

Reacția arenelor cu electrofili: v. reacția (7) etc.

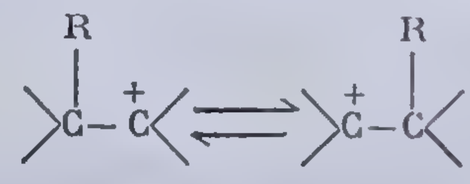
Reacția de desaminare. Tratarea aminelor alifatice cu acid azotos duce la ioni de diazoniu instabili, care se descompun instantaneu în c.: $R-NH_2 + HNO_2 \rightarrow R\overset{+}{N}\equiv N \rightarrow R^+ + N_2$. Deoarece reactivitatea c. generați astfel este deosebită (mai mare) decît a c. generați prin celelalte metode, se spune uneori că în desaminare rezultă *ioni fierbinți.*

Alte metode. În transformările c. pot rezulta noi c., reacții care vor fi prezentate mai jos.

Reacțiile c.

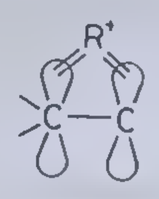
Reacțiile de stabilizare ale c. pot fi procese unimoleculare sau procese bimoleculare.

Procesele unimoleculare. Transpoziții. Descoperite întîi în clasa ionilor de carbeniu (transpoziția Wagner-Meerwein):



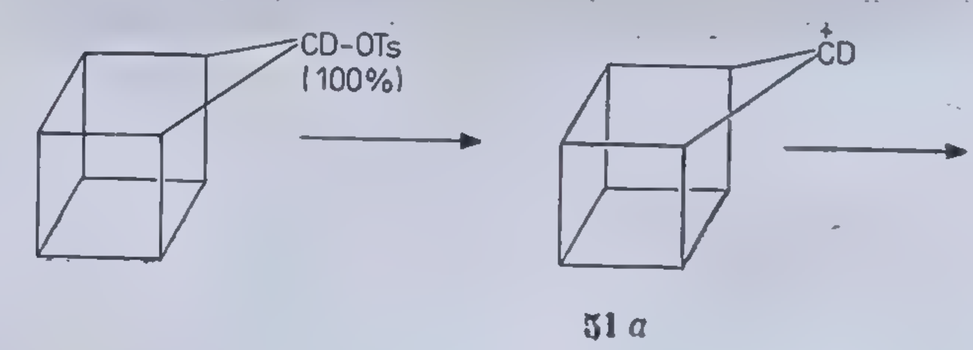
(17)

Reacția (17) este considerată astăzi drept o transformare sigmatropică de ordin 1.2, decurgînd suprafacial-suprafacial. Aceasta explică din ce cauză, dacă grupa migratorie R este chirală, configurația acesteia se păstrează. Starea de tranziție **50** corespunde unor ioni de carboniu de tip **15**. Reacțiile

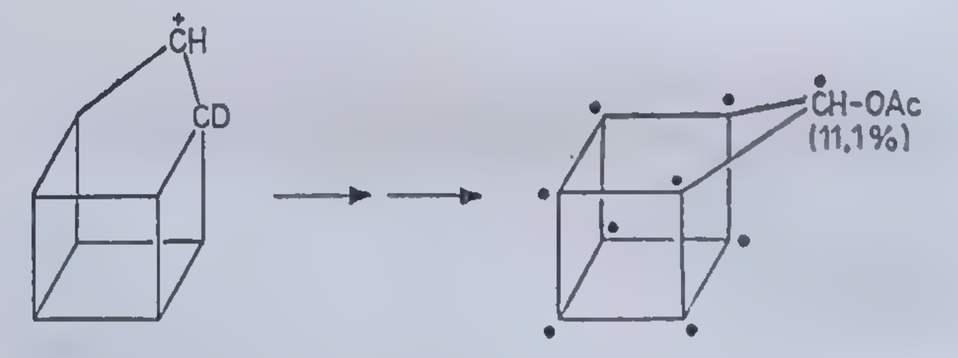


50

de transpoziție pot duce la un c. identic structural cu cationul inițial (transpoziții degenerate). Transpozițiile degenerate ale c. se pot observa prin marcarea izotopică a atomului sau grupei care poate genera c. sau prin studii de rezonanță magnetică nucleară. Un exemplu simplu îl constituie ionul de homocubil **51**, marcat izotopic în α:



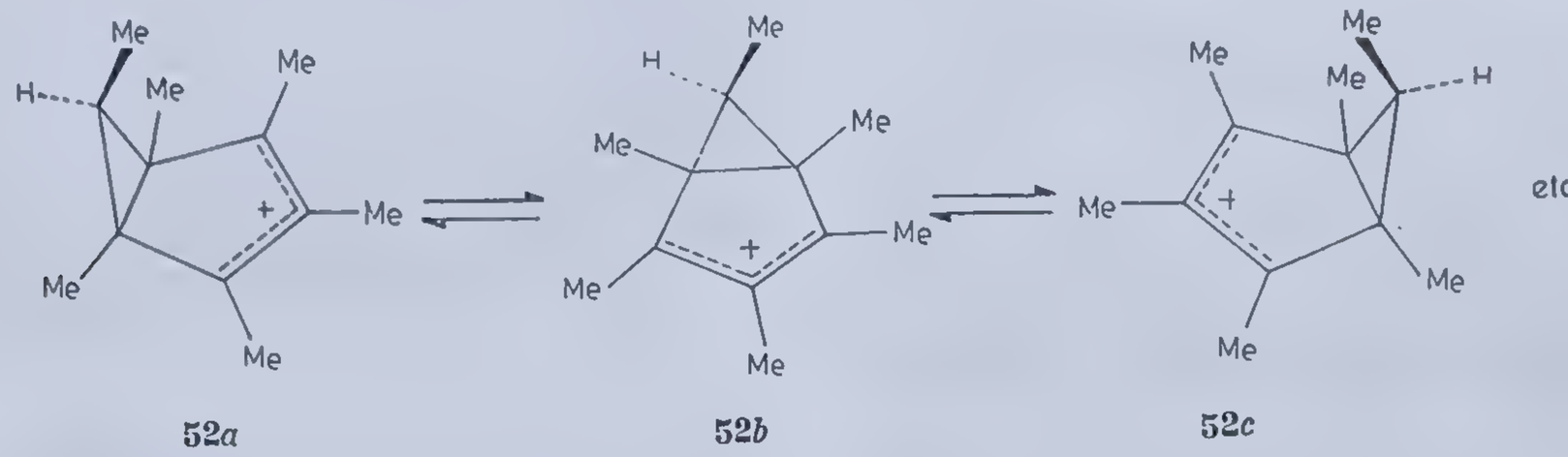
51 *a*



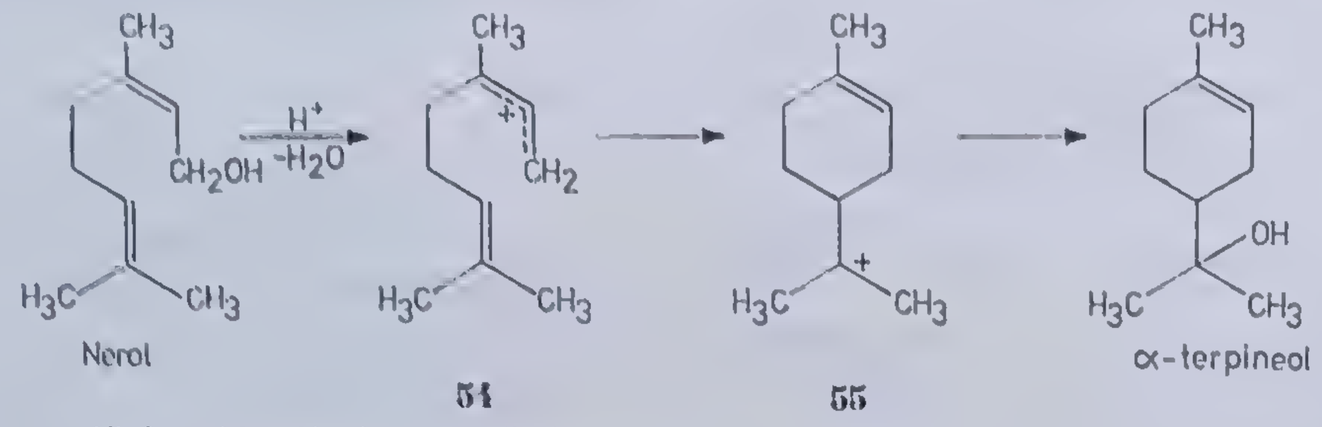
51

În produsul de solvoliză final, în α se regăsește numai cca 11% din deuteriu, ceea ce corespunde unei echilibrări perfecte a tuturor grupelor CH din cationul **51**. Un exemplu diferit a fost studiat de S. Winstein și F. R. Childs (1968). Cationul biciclic **52**, în care prin RMN se identifică fiecare grupă Me la temperaturi joase, prin ridicarea temperaturii grupele metil din planul inelului de cinci devin perfect echivalente între ele, grupa metil de la C_6 păstrîndu-și individualitatea și poziția. Aceasta indică plimbarea inelului de trei atomi pe

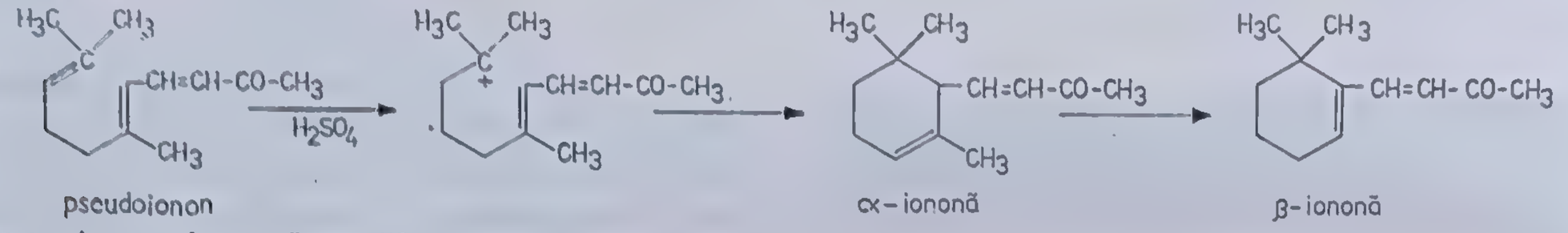
periferia inelului de cinci atomi, cu o inversie de configuraţie la C_6 după fiecare transpoziţie degenerată :


Me
H
Me
Me
Me

o dublă legătură mai depărtată, sau un nucleu aromatic, poate avea loc o alchilare intramoleculară :



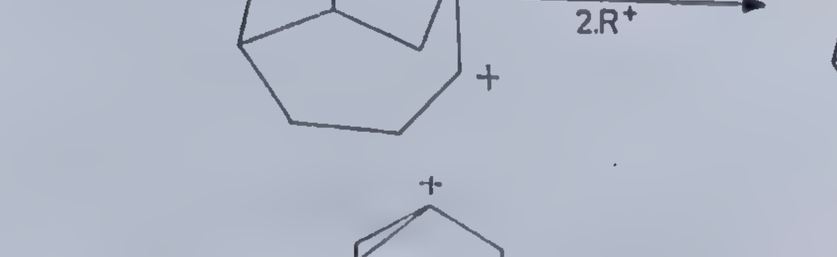
Din pseudoiononă în prezență de acid sulfuric, rezultă similar α-iononă și β-iononă.



Și în acest caz se formează un c.56 care prin ciclizare duce la cei doi produși. *Reacții de transfer de ion hidrură intermoleculare* :

$$R^+ + H-R' \rightleftharpoons R-H + R'^+ \qquad (25)$$

Poziția echilibrului (25) depinde de valorile pKR^+ ale c. implicați în proces. Dacă diferența este mare, reacția poate prezenta interes preparativ, de exemplu



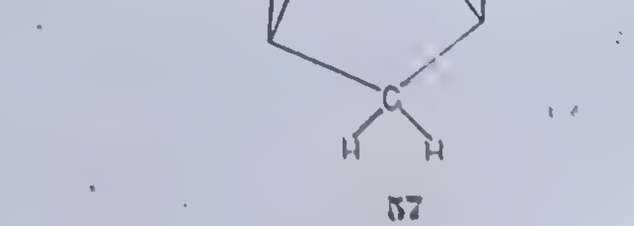
(26)

Reacția de transfer de ion hidrură este implicată în reacțiile de izomerizare a hidrocarburilor, alături de transpoziția Wagner-Meerwein. Un exemplu implicînd mai multe astfel de reacții îl constituie transpoziția adamantanică descoperită de P. R. Schleyer și Donaldson în 1960 :

Descoperirea acestei reacții a făcut din adamantan un produs ușor accesibil. (v. *Adamantan*). Cationul **58**, fiind împiedicat steric, este mai stabil decît cationii terțiari alifatici de tipul cationului *4*, apărînd intermediar în multe reacții cu aplicație practică.

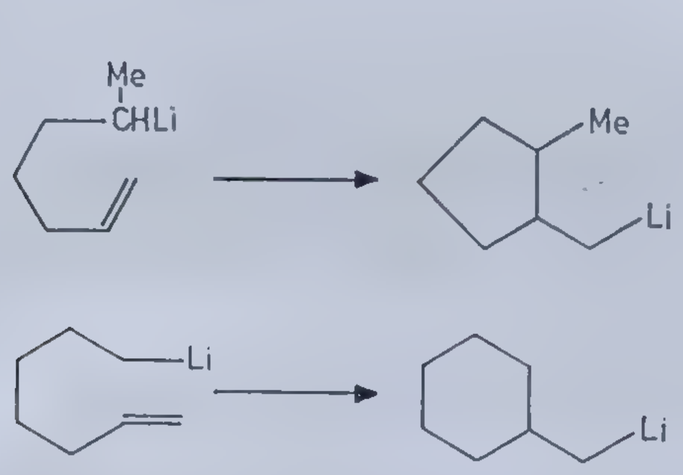
CARBOHIDRAȚI, ZAHARIDE.

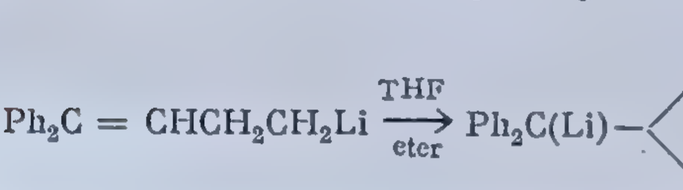
CARBOMETALARE, reacție de adiție a unui compus organometalic care conține legătura carbon-metal la o dublă legătură sau la o triplă legătură carbon-carbon :



Procesul de c. se poate repeta conducînd la produși oligomeri sau polimeri. Reacția de c. se produce ușor cu specii organometalice coordinativ nesaturate. În general, reacțiile de c. cu compuși organometalici ai metalelor din grupele principale

sînt mai lente şi prezintă un interes mai limitat, cu excepţia reacţiilor de carbolitiere şi carboaluminare care au căpătat chiar unele aplicaţii industriale. Alchenele şi alchinele neactivate sînt în general inerte faţă de compuşii organoalcalini sau organoalcalinopămîntoşi, în condiţii blînde de reacţie. Totuşi etena reacţionează cu etillitiu sau *n*-butillitiu sub presiune şi formează produşii de adiţie simpli şi oligomeri. Compuşii de alchillitiu secundari şi terţiari reacţionează mult mai uşor decît cei primari. Cicloalchenele puternic tensionate, ca ciclopropena sau norbornena, adiţionează uşor compuşi alchillitici. **C.** intramoleculară are loc mult mai uşor şi mai rapid decît procesul intermolecular şi reprezintă un procedeu convenabil de ciclizare.

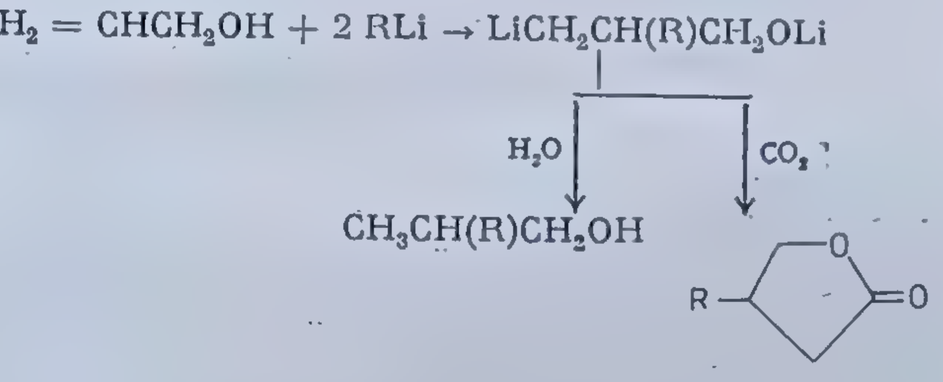




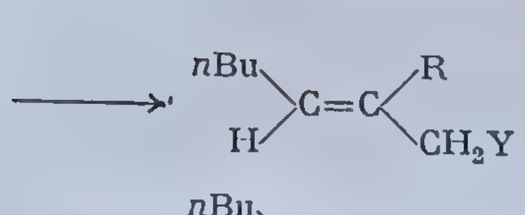
$$Ph_2C=CHCH_2CH_2Li \xrightarrow[eter]{THF} Ph_2C(Li)-\triangle$$

Unele alchene şi alchine funcţionalizate participă mai uşor în reacţiile de **c.**, probabil ca rezultat al unei asistenţe anchimerice din partea heterosubstituentului

$$CH_2=CHCH_2OH + 2\ RLi \rightarrow LiCH_2CH(R)CH_2OLi$$



$$nBuC\equiv C-CH_2Y \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ RMgX} \longrightarrow$$



$Y = NR'_2,\ OH$

$R = Me, Et, iPr, Ph$

$X = Cl,\ Br$

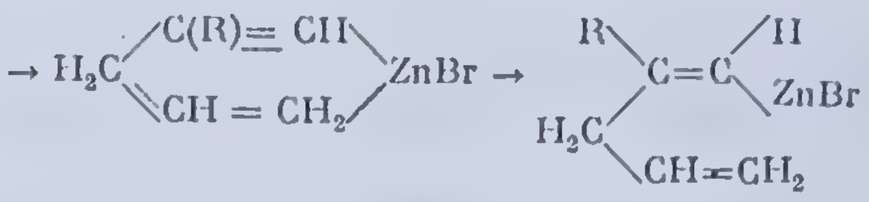
Grupele triorganosilil sau organoselenil ataşate de o dublă legătură provoacă o puternică activare pentru **c.** cu compuşi organolitici :

$$CH_2=CHSiMe_3 + RLi \rightarrow RCH_2CH(Li)SiMe_3$$

$$CH_2=CHSePh \xrightarrow[2.\ HOH]{1.\ RLi} RCH_2CH_2SePh$$

Derivaţii alilmetalici ai metalelor din grupele IA şi II reacţionează foarte uşor cu alchenele şi alchinele. În acest caz se presupune formarea unei stări de tranziţie de şase centre :

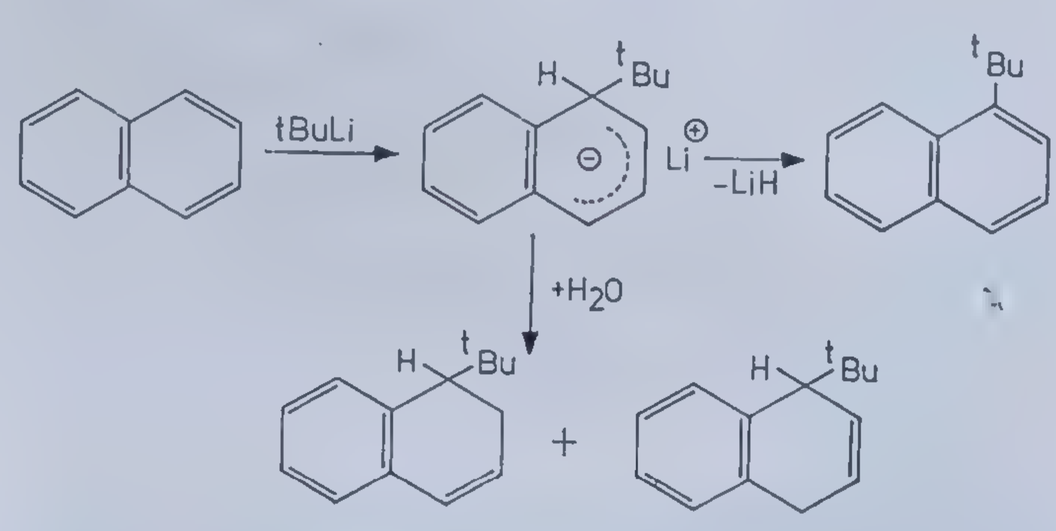
$$RC\equiv CH + CH_2=CH-CH_2ZnBr \rightarrow$$



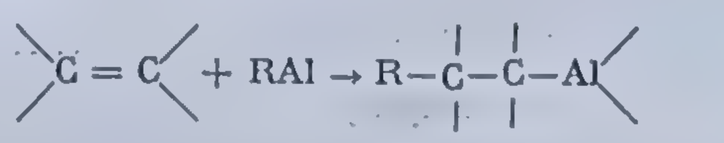
$$RCH=CH_2 + CH_2=C(R')-CH_2MgBr \rightarrow$$

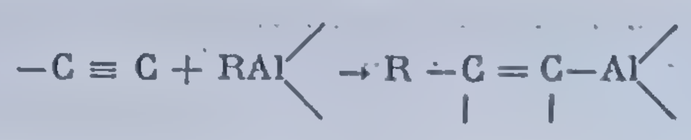
$$\rightarrow CH_3CH(R)CH_2C(R')=CH_2$$

Cea mai importantă reacţie de **c.** cu compuşi organometalici din grupa IA este polimerizarea dienelor conjugate, iniţiată de compuşi organolitici. Izoprenul polimerizează în prezenţa compuşilor organolitici cu formare de *cis*-poliizopren (Tobolsky, 1957) care manifestă proprietăţi asemănătoare cu ale cauciucului natural. Stereochimia *cis* a polimerului format este probabil determinată de o stare de tranziţie de şase centre. Reacţia de substituţie nucleofilă a naftalinei cu *t*-butillitiu decurge printr-un mecanism de **c.**-eliminare :

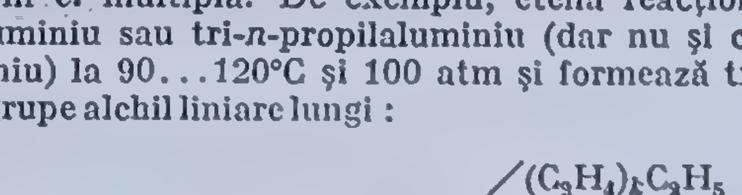


La temperaturi ridicate, organoalanii pot da reacţii de adiţie la alchene, diene, poliene şi alchine, în competiţie cu reacţiile de substituţie :





Cînd reactivitatea organoalanilor rezultaţi prin **c.** este comparativă cu aceea a organoalanilor iniţiali se produce polimerizarea prin **c.** multiplă. De exemplu, etena reacţionează cu trietilaluminiu sau tri-*n*-propilaluminiu (dar nu şi cu trimetilaluminiu) la 90...120°C şi 100 atm şi formează trialchilalani cu grupe alchil liniare lungi :

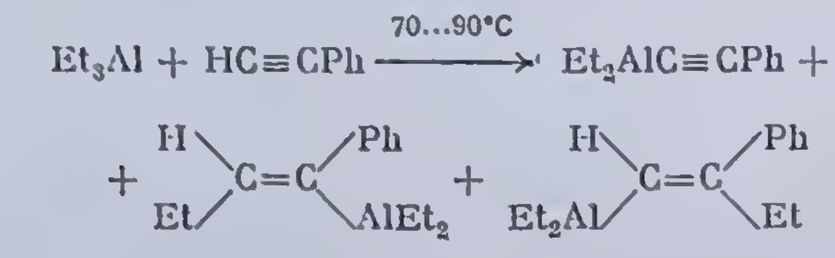


Lungimea lanţurilor alchil depinde de numeroşi factori. La 100 atm, catena alchilică poate ajunge la 200 atomi de carbon. Prin controlul raportului molar $C_2H_4/AlEt_3$ se obţin trialchilalani cu lanţuri liniare de 4—30 atomi de carbon. Prin oxidarea acestor compuşi se obţin, după hidroliză, alcooli primari. Carboaluminarea alchenelor are o importanţă limitată ca metodă preparativă pentru compuşi monomeri deoarece, în general, este greu de împiedicat producerea reacţiilor secundare de polimerizare sau de substituţie. În schimb, carboaluminarea alchinelor reprezintă un procedeu util de sinteză a alchenelor tri- şi tetrasubstituite :

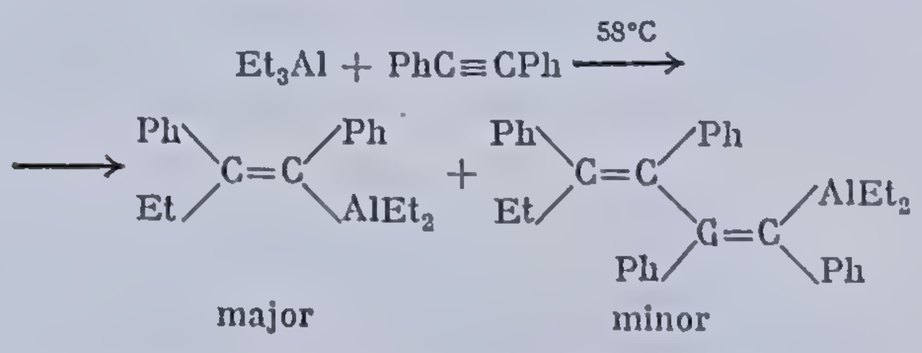
$$RC\equiv CR + R'_3Al \rightarrow RCR'=CRAlR'_2 \xrightarrow{HO_2} RCR'=CHR$$

$(R' = Et, iBu)$

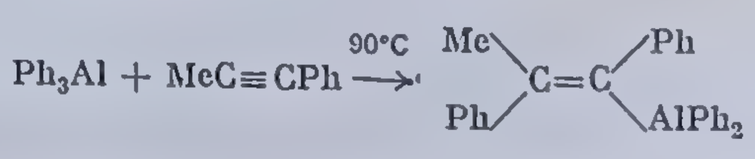
Totuşi, şi acest procedeu prezintă unele limitări. La carboaluminarea acetilenelor monosubstituite se produce secundar metalarea acetilenei şi, totodată, se pot forma ambii regioizomeri :



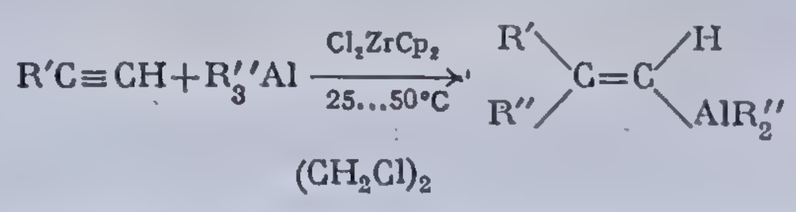
Carboaluminarea acetilenelor disubstituite este limitată de lipsa de regioselectivitate şi de reacţiile de dimerizare sau polimerizare competitive :



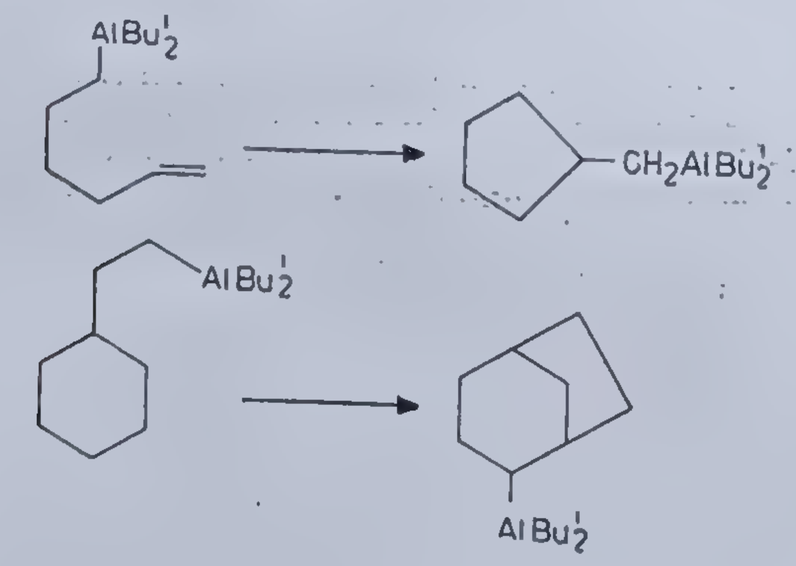
Totuşi, în unele cazuri, în funcţie de structura alchinei, reacţia poate decurge regio- şi stereoselectiv :



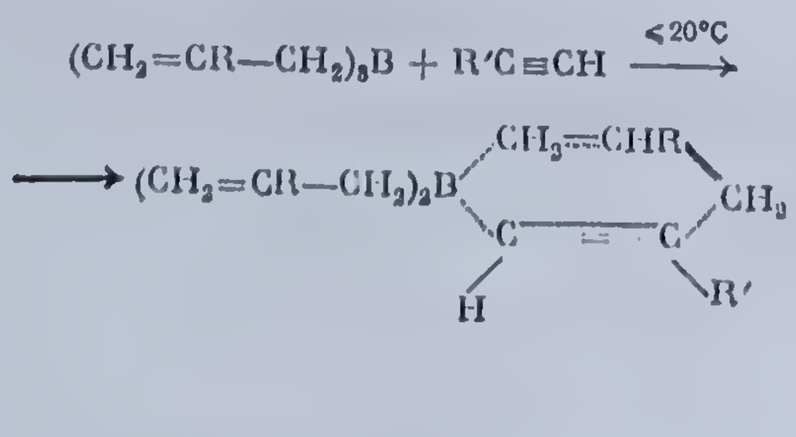
S-a descoperit recent că acetilenele mono- şi disubstituite reacţionează cu organoalanii în prezenţă de diclorură de bis(ciclopentadienil)-zirconiu(IV), formînd derivatul alchenilmetalic cu stereoselectivitate avansată :

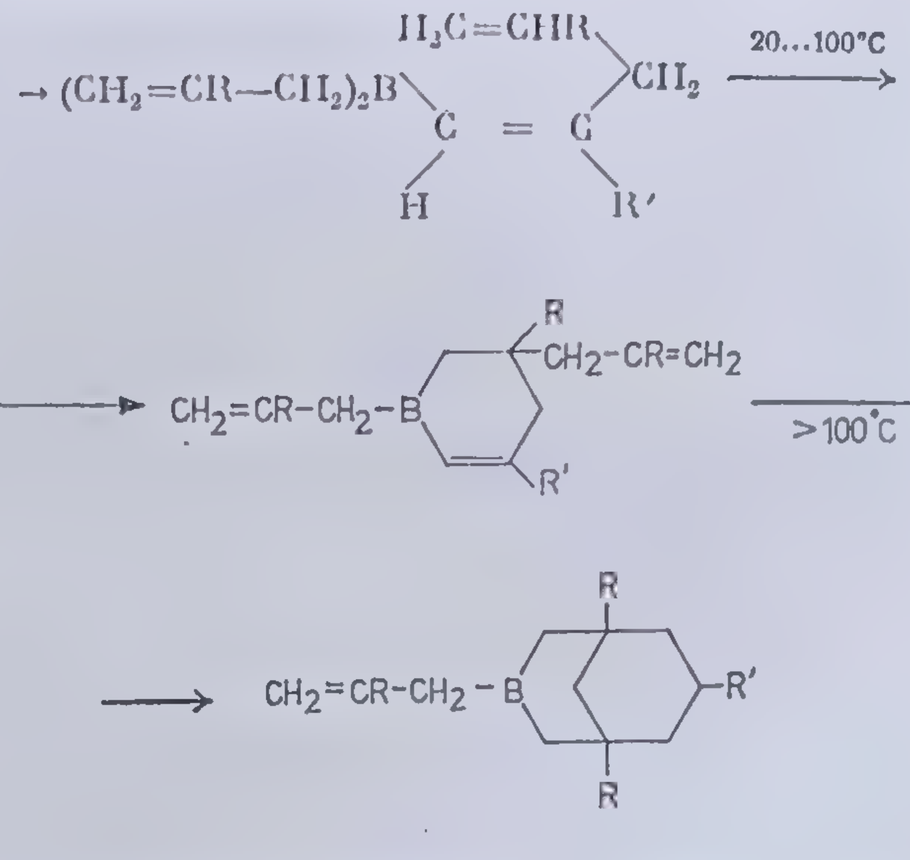


Carboaluminările intramoleculare reprezintă o metodă utilă de formare a compuşilor carbociclici :



Spre deosebire de organoalani, organoboranii uzuali nu participă în reacţii de c. a alchenelor sau acetilenelor. În schimb, alilboranii reacţionează foarte uşor cu acetilenele şi alchenele :





Prin carboborarea intramoleculară se poate forma compusul monociclic, respectiv, cel biciclic la temperatură mai ridicată.

CARBON, C, element nemetalic din grupa a IV-a, Z 6 *A* 12,011, structura stratului electronic exterior $2s^2 2p^2$. Energiile de ionizare $C^0 \rightarrow C^+ \rightarrow C^{2+} \rightarrow C^{3+} \rightarrow C^{4+}$ sînt, respectiv, de 11,256 ; 24,376 ; 47,871 şi 64,19 eV. Raza covalentă 0,771 Å. C. natural conţine doi izotopi stabili, ^{12}C (98,892%) şi ^{13}C (1,108%). În straturile superioare ale atmosferei se formează izotopul ^{14}C prin reacţia nucleară $^{14}N(n, p)^{14}C$ cu neutronii din radiaţia cosmică. Izotopul ^{14}C are timpul de înjumătăţire de $5{,}6 \cdot 10^3$ ani (prin emisie β^-) şi conţinutul său este de cca $2 \cdot 10^{-10}$ procente de greutate. Conţinutul de ^{14}C în produsele naturale de origine biologică (de exemplu, cărbuni şi petrol, piese arheologice etc.) permite calcularea datei aproximative a formării lor. Izotopul ^{14}C se poate obţine şi artificial prin bombardarea unor compuşi ai azotului, de obicei Be_3N_2 sau $Ca(NO_3)_2$, cu fluxuri puternice de neutroni în reactorul nuclear. Se izolează sub formă de $Ba^{14}CO_3$ sau $Na_2{}^{14}CO_3$. Alţi izotopi radioactivi ai c., lipsiţi de importanţă practică şi avînd viaţă scurtă, sînt ^{10}C ($t_{1/2}$ 19,1 s), ^{11}C ($t_{1/2}$ 20,4 min), ^{15}C ($t_{1/2}$ 2,25 s) şi ^{16}C ($t_{1/2}$ 0,74 s). **C.** este cunoscut din cele mai vechi timpuri, fiind folosit sub formă de cărbune de lemn pentru obţinerea metalelor prin reducerea minereurilor oxidice. Diamantul şi grafitul sînt de asemenea cunoscute de mult timp. Ca element chimic **c.** a fost identificat în sec. 18. A.L. Lavoisier a arătat (1772) că diamantul arde în aer la căldura produsă de razele soarelui concentrate cu o lupă, iar Tennant a demonstrat (1797) că prin arderea unor cantităţi identice de diamant şi cărbune se formează cantităţi egale de dioxid de **c.** În 1779, oxidînd grafitul cu azotat de sodiu, C. Scheele a stabilit că acesta este o altă varietate a **c.**, iar în 1814, H. Davy stabileşte că diamantul este **c.** pur. În prezent se cunosc trei varietăţi alotropice ale **c.** pur : *diamant* — cu structură polimeră tridimensională (v. *Diamant*) ; *grafit* — cu structură polimeră bidimensională (v. *Grafit*) ; *carbin* — cu structură polimeră monodimensională (v. *Carbin*). **C.** *amorf*, de diferite tipuri şi provenienţe, are o compoziţie şi structură mai complexe şi constă în cea mai mare parte din **c.**, dar înglobează în compoziţia sa şi alte elemente, în special oxigen şi hidrogen (v. *Cărbune*). În natură **c.** se găseşte în stare combinată şi liberă. În stare combinată **c.** reprezintă cca 0,1% din scoarţa terestră şi apare mai ales sub formă de carbonaţi (v. *Calcar* ; *Carbonaţi*) şi în minerale mixte, silicato-carbonaţi şi sulfato-carbonaţi. Cantităţi însemnate de **c.** se găsesc în scoarţa terestră în diverse varietăţi de cărbuni şi petrol (v. *Cărbune* ; *Petrol*) ca şi în gazele naturale, constînd în principal din metan. În atmosferă, **c.** este prezent sub formă de dioxid de **c.** (0,012% în greut. sau 0,03% în vol.) într-o cantitate totală estimată

la 10^{14}t. Organismele vii (biosfera), care conţin în medie 18% c., reprezintă o cantitate de cca 10^{12} t c. În stare liberă, c. se găseşte în natură sub formă de diamant şi grafit. Diamante se găsesc în roci magmatice şi sedimentare. Cele mai importante zăcăminte magmatice au fost descoperite în Africa de Sud şi Iakuţia. Depozite sedimentare se află în Congo (Leopoldville), Brazilia, India, Australia, Urali. Grafitul este mult mai răspîndit. Carbinul a fost descoperit în meteoriţi, în cantităţi foarte mici (v. *Carbin*). C. joacă un rol deosebit de important în compoziţia biosferei. Circuitul c. în natură este legat de procesul de fotosinteză (v. *Fotosinteză*), prin care dioxidul de c. din atmosferă este incorporat în organismele vegetale. Prin arderile biologice, respiraţie şi alte procese de ardere naturale şi industriale, c. se reîntoarce în atmosferă sub formă de dioxid. În cosmos, c. este prezent în atmosfera unor planete sub formă de dioxid (Venus) sau chiar metan (Jupiter) şi în spaţiul interstelar (au fost identificate spectroscopic moleculele CH_4, CO, CN ş.a). C. participă la procesele termonucleare (ciclul carbon-azot) care generează energia stelelor. Meteoriţii conţin c. în toate cele trei forme alotropice, dar în cantităţi mici.

Obţinere. Pentru majoritatea scopurilor practice se utilizează c. natural, sub diferitele sale forme. Pentru separarea diamantului şi grafitului din rocile respective şi pentru obţinerea lor industrială v. *Diamant*; *Grafit*. Cărbunele de lemn, obţinut prin piroliza materialului lemnos, este un c. amorf de puritate suficientă pentru majoritatea scopurilor tehnice. Metode mai speciale se utilizează pentru obţinerea fibrelor de c., bazate pe reacţii de piroliză a unor fibre de polimeri.

Întrebuinţări. Cantităţi mari de c., sub formă de cocs (v. *Cocs*) şi alte varietăţi de cărbune se utilizează în ind. metalurgică. Ind. chimică utilizează c. amorf ca agent de adsorbţie. Cărbunii naturali stau la baza unei ind. carbochimice vaste şi se consumă în mari cantităţi drept combustibili. Diamantul şi grafitul au numeroase utilizări specifice, bazate pe proprietăţile lor deosebite (v. *Diamant*; *Grafit*).

Proprietăţi fizice şi chimice. Dintre modificaţiile alotropice ale c. grafitul este forma termodinamic stabilă. Diamantul este o formă metastabilă în condiţii obişnuite, a cărei existenţă se datoreşte factorilor cinetici (nestabilitate termodinamică, stabilitate cinetică), factori care împiedică transformarea sa rapidă în grafit. Punctul ternar al transformării grafit ⇌ diamant ⇌ c. lichid în diagrama de stare a c. este situat la 3800 ± 200°C şi 125 kbar. Diamantul este stabil la presiuni mai înalte. Toate formele de c. sînt insolubile în solvenţi organici şi anorganici, dar se dizolvă în metale topite, din care la răcire se separă sub formă de grafit sau de carburi metalice. La temperatură normală toate formele de c. manifestă o inerţie chimică remarcabilă, sînt stabile faţă de oxigen şi majoritatea reactivilor chimici. La încălzire însă, reacţionează cu multe elemente şi manifestă proprietăţi reducătoare faţă de oxizi şi alţi compuşi. Reactivitatea chimică scade în ordinea: c. amorf > grafit > diamant. Temperaturile de aprindere sînt: 300 ... 500°C pentru c. amorf, 600 ... 700°C pentru grafit şi 850 ... 1000°C pentru diamant, iar produşii de ardere sînt monoxidul, CO, şi dioxidul, CO_2:

$$C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H^0_{298} = 94{,}05 \text{ kcal/mol (grafit)}$$

$$C + 1/2O_2 = CO \qquad \Delta H^0_{298} = 26{,}41 \text{ kcal/mol (grafit)}$$

Fluorul nu atacă diamantul, dar grafitul şi c. amorf la 900°C se aprind şi ard în fluor, formînd CF_4 şi alte combinaţii binare fluor-carbon. Cu clorul c. se combină numai sub acţiunea descărcărilor electrice între electrozi de c., grafitul formînd C_2Cl_6 şi C_6Cl_6. C. nu reacţionează cu bromul şi iodul, indiferent de condiţii; compuşii lor se pot obţine numai pe cale indirectă. C. reacţionează cu sulful, formînd CS_2: diamantul la 900... 1000°C, grafitul şi c. amorf la 700 ... 800°C. Hidrogenul nu reacţionează cu diamantul, iar cu grafitul şi c. amorf se combină la 600 ...1 000°C numai în prezenţa catalizatorilor, formînd metan ca produs principal:

$$C + 2\,H_2 = CH_4 \qquad \Delta H^0_{298} = 17{,}87 \text{ kcal/mol.}$$

La temperaturi de 1500 ... 2000 °C se formează acetilenă. C. reacţionează cu azotul sub acţiunea descărcărilor electrice, formînd *dician*, $(CN)_2$, iar cu amestecul de azot şi hidrogen la temperaturi ridicate formează *acid cianhidric*. C. se combină cu numeroase metale formînd carburi (v. *Carburi*). Cu oxizii metalelor au loc reacţii de reducere pînă la metal (Cu, Cd, Pb, Zn, Fe, Sb etc.) sau cu formarea carburilor (Ca, V, Ta). Deosebit de importantă este reacţia c. cu vaporii de apă la temperaturi ridicate, în care se formează un amestec de monoxid de carbon şi hidrogen (v. *Gaz de apă*). Pentru proprietăţile specifice ale varietăţilor alotropice ale c. v. *Carbin*; *Diamant*; *Grafit*.

Analiză. Determinarea c. din substanţe organice şi c. elementar se face prin combustie în oxigen, urmată de dozarea CO_2 format, prin diferite metode gravimetrice sau instrumentale. Procedeul de analiză elementară a substanţelor organice prin combustie a fost elaborat de Gay Lussac şi Ténard şi perfecţionat apoi de Pregl (1911). Se aplică metode de macro-, semimicro- şi microanaliză.

Compuşi

C. este constant tetravalent, formînd patru legături covalente, în compuşi saturaţi (cu carbon tetracoordinat, tetraedric, hibridizare sp^3) sau nesaturaţi (cu carbon tricoordinat, trigonal plan, hibridizare sp^2 sau carbon dicoordinat, liniar, hibridizare sp), de exemplu: carbon tetracoordinat CH_4, CCl_4; tricoordinat CO_3^{2-}, $O = CCl_2$; dicoordinat H—CN, O=C=O. Compuşii c. trivalent sînt radicali liberi, foarte reactivi (v. *Radicali liberi*), iar compuşii c. divalent, *carbenele* ($:CR_2$) pot fi generaţi ca intermediari nestabili în unele reacţii chimice sau pot fi stabilizaţi prin formare de complecşi cu metale tranziţionale. Capacitatea remarcabilă de concatenare a atomilor de c. stă la baza formării hidrocarburilor şi a întregii varietăţi de combinaţii organice (v. *Hidrocarburi*; *Chimie*). C. formează compuşi binari cu hidrogenul, oxigenul, halogenii, sulful, seleniul şi numeroşi derivaţi prin intercombinarea acestora.

Hidruri. Numărul compuşilor c. cu hidrogenul este practic nelimitat şi cuprinde hidrocarburile saturate aciclice (parafine) şi ciclice (cicloparafine), nesaturate (cicloolefine) şi aromatice. V. *Benzen*; *Butan*; *Etan*; *Hidrocarburi*; *Metan*; *Propan*.

Carburi. Combinaţiile binare ale c., cu metalele şi nemetalele sînt compuşi stoechiometrici (de exemplu, SiC) şi nestoechiometrici, de o mare varietate de compoziţie şi structură. V. *Carburi*.

Oxizi. C. formează mai mulţi oxizi, între care cei mai importanţi sînt CO_2 (v. *Dioxid de carbon*) şi CO (v. *Oxid de carbon*). Se mai cunosc *suboxidul de* c., C_3O_2, format prin deshidratarea acidului malonic la 140°C în vid sub acţiunea pentoxidului de fosfor, şi *trichinoilul*, C_6O_6, de fapt o hexacetonă ciclică, format prin oxidarea hexaoxibenzenului. În literatura de specialitate au mai fost menţionaţi şi alţi compuşi binari carbon-oxigen, mai puţin studiaţi.

Dioxidul de c. este anhidrida acidului carbonic H_2CO_3 (v. *Carbonic, acid* ~).

Halogenuri. Compușii c. cu halogenii sînt de obicei considerați produși de substituție totală a hidrogenului din hidrocarburi cu halogenii. Se cunosc numeroși derivați total substituiți (perhalogenați), în special cu fluor și clor, începînd cu tetrahalogenometanii și incluzînd derivați alifatici, olefinici și aromatici total substituiți. Se cunosc toate tetrahalogenurile de c., CX_4 (X = F, Cl, Br, I) ale căror constante fizice principale sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

Tetrahalogenurile carbonului, CX_4

Proprietatea	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4
Masa moleculară	88,01	153,84	331,67	511,6
P.t. (°C)	—184,4	— 22,8	93,7	171
P.f.(°C)	—128	76,7	189,5	—
d(g/cm³)	3,94	1,59	—	4,3
Distanța interatomică C—X (Å)	1,36	1,76	1,91	2,12
Energia de legătură C—X (kcal/mol)	105	79	66	57

Tetrafluorura de c., CF_4, gaz incolor și fără miros, insolubil în apă, stabil față de apă, alcalii, oxigen și mulți alți reactivi chimici. Se obține prin fluorurarea (cu fluor elementar) a c. amorf și prin reacția CCl_4 cu AgF. *Tetraclorura de* c., tetraclormetan, CCl_4, lichid incolor, cu miros dulceag, neinflamabil, volatil; presiune de vapori 33,4 mm Hg la 0°C, n_D^{20} 1,4607, viscozitate 0,88P la 25°C, solubilitate în apă 0,077 g/ml la 25°C. Formează azeotropi cu apa (95,9% CCl_4, p.f. 66°C), metanolul (79,4% CCl_4, p.f. 55,7°C), acidul formic (81,5% CCl_4, p.f. 66,6°C). Este stabilă față de aer, apă, acid sulfuric concentrat, inertă față de numeroși reactivi. Peste 250°C, în prezența aerului și în contact cu metalele, formează fosgen, $COCl_2$ (v. *Fosgen*). Cu SbF_3 și HF formează clorofluoruri, de exemplu CF_2Cl_2 (v. *Freoni*). Se obține prin clorurarea metanului și a cloroformului, sau prin reacția dintre clor și sulfură de carbon în prezența $SbCl_5$, $AlCl_3$ sau I_2. Este mult utilizată ca solvent în industrie, mai ales în reacții de clorurare. Este uneori folosită ca agent de stingere a incendiilor, deși această utilizare nu este recomandabilă din cauza riscului de formare a fosgenului, extrem de toxic. Tetraclorura de c. este toxică, (atacă ficatul). Concentrația maximă admisă în atmosferă este de 0,02 mg/l. *Tetrabromura de* c., CBr_4, cristale monocline, cu punct de tranziție la sistemul cubic la 47°C. Se obține prin reacția CS_2 cu brom elementar, prin tratarea CCl_4 cu $AlBr_3$ la 100°C și prin tratarea acetonei cu exces de soluție alcalină de brom elementar. Greu solubilă în apă, cu care reacționează la 200°C în tub închis, formînd CO_2 și HBr, este solubilă în benzen, alcool, eter. *Tetraiodura de* c., CI_4, cristale cubice de culoare roșie închisă, sublimează la 90 ... 100°C în vid, nestabilă la temperaturi mai ridicate sau sub acțiunea luminii. Se prepară prin tratarea CCl_4 cu iodură de aluminiu, bor sau calciu. Este solubilă în benzen și sulfură de carbon.

Se cunosc și halogenuri mixte ale c., de exemplu, clorofluoruri (v. *Freoni*), precum și oxihalogenuri, de exemplu, $COCl_2$ (v. *Fosgen*), COF_2 (fluorofosgen, p. t. —114°C, p. f. —83°C).

Sulfuri. Reacția directă dintre c. și sulf la încălzire produce *disulfura de* c., CS_2, lichid foarte volatil, p. t. —109°, p. f. 46,3°C, urît mirositor (v. *Sulfură de carbon*). Se cunoaște și o *monosulfură de* c., CS, care se formează prin acțiunea descărcării electrice (plasmă rece) asupra CS_2 la —185°C; este nestabilă și polimerizează la —180°C, dar se cunosc combinații complexe ale metalelor tranziționale cu CS ca ligand. *Subsulfura de* c., C_3S_2, se formează sub acțiunea descărcărilor electrice în vapori de CS_2 cu electrozi de grafit; este un lichid de culoare roșie, cu miros puternic, p. f. —0,5 °C, d 1,27, se descompune la peste 90°C. Au fost descriși în literatura de specialitate și compuși micști, de exemplu, *oxisulfura de* c., COS (p. t. —138,8°C, p.f. —50,2°C), precum și *seleniura de* c., CS_2 (p.t. —42°C, p.f. 125°C) și *tiofosgenul*, $CSCl_2$. Sulfura de c. adiționează ioni S^{2-} formînd *tiocarbonați*, care conțin ionul CS_3^{2-}.

Bibl.: Durrant, P., Durrant, B., *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York, 1970, p. 601; *Kratkaya Khimiceskaia Ențiklopediia*, top 5, p. 303; Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică, vol. 2, Nemetale*, Ed. Tehnică, București, 1972, p. 941; Cotton, F. A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1980, p. 352.

CARBONAT BAZIC DE CUPRU v. AZURIT.

CARBONAT BAZIC DE PLUMB v. PLUMB.

CARBONAT DE CALCIU, $CaCO_3$, sare de calciu a acidului carbonic, masa mol. 100. Foarte răspîndit în natură, component principal al rocilor sedimentare. Este greu solubil în apă, insolubil în solvenți organici, dar se dizolvă apreciabil în apa ce conține dioxid de carbon, cu formarea hidrogenocarbonatului de calciu:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$

Pe baza acestei reacții se explică formarea stalactitelor și a stalagmitelor în peșterile calcaroase, ca rezultat al precipitării c. de c. prin evaporarea soluțiilor saturate de hidrogenocarbonat de calciu, infiltrate încet în spațiile calcaroase. Prin fierbere se degajă CO_2; echilibrul reacției se deplasează spre stînga, reprecipitînd carbonatul neutru. Reacția se folosește pentru îndepărtarea durității temporare a apelor (v. *Apă*). La temperatură joasă se depune un c. de c. monohidratat, $CaCO_3 \cdot H_2O$, și un hexahidrat, $CaCO_3 \cdot 6H_2O$, instabili, care pierd ușor apa de cristalizare la temperatura camerei și trec în c. de c. anhidru. În amestec cu carbonații metalelor alcaline, formează săruri duble: $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3$ și $CaCO_3 \cdot K_2CO_3$, cristale hexagonale, incolore. Se cunosc și doi hidrați ai carbonatului dublu de calciu și sodiu: $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$ și $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$, care se întîlnesc și în natură. Împreună cu carbonatul de magneziu formează sarea dublă $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, dolomitul (v. *Dolomit*). În natură, c. de c. apare sub forma a două modificații cristaline *calcitul* (romboedric) și *aragonitul* (rombic) și sub formă de agregate microcristaline, ca rocă sedimentară cu nenumăratele ei varietăți (calcar cochilifer, recifal, oolitic, litografic, creta, tufuri calcaroase, stalactite, stalagmite) sau ca rocă metamorfică (marmura și altele) (v. *Calcar*). Modificațiile cristaline au structuri speciale, care se întîlnesc la multe săruri de tipul MBO_3.

Calcitul, $CaCO_3$, romboedric (v. *Calcit*).

Aragonitul, $CaCO_3$, rombic din clasa rombo-bipiramidală, cristale prismatice, aciculare, agregate radiare; fibroase, compacte, stalactitice, încrustațiuni, culoare albă, alb-gălbuie, uneori verde-închis, violetă și cenușie, unele cristale sînt deseori transparente, translucide și incolore, luciu sticlos, gras în spărtură concoidală. Duritatea 3,5—4, casant, practic nu clivează, d, 2,9—3,0. După culoare și reacția cu acid clorhidric se aseamănă mult cu calcitul; se deosebește de acesta prin lipsa clivajului și aspectul cristalelor. Deși nu este stabil la temperatura obișnuită, din cauza vitezei mici de transformare, apare ca mineral. Se cunoaște o varietate și mai puțin stabilă a c. de c. anhidru, denumită *vaterit*. În natură, aragonitul este mai puțin răspîndit decît calcitul. Se formează în ultimele faze ale proceselor hidrotermale, fiind depus din izvoare termale, din lacuri și în cochilii de moluște. În general, el este rezultatul diferitelor procese exogene, fiind răspîndit în pătura de alterație a rocilor eruptive ultrabazice bogate în magneziu, asociat cu dolomitul, gipsul, substanțele argiloase și altele. În R. S. România se găsește la Corund, Dognecea, Șarul Dornei, Rodna etc. V. și *Calcar*.

CARBONAT DE SODIU, Na_2CO_3, sare de sodiu a acidului carbonic (*sodă calcinată*), masa mol. 106, pulbere albă higroscopică, *d* 2,51, p.t. 851 °C. Din soluție apoasă se separă sub formă de cristalohidrați, dintre care cel mai important este $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (*sodă cristalizată*), masa mol. 286,17, cristale monoclinice incolore, albe, *d*, 1,44, p. t. 32,5°C, ușor solubile în apă (21,5 g/l la 0°C și 421 g/l la 104°C), insolubile în alcool. Prin ședere în aer poate pierde apa de cristalizare (substanță efluvivă). Soluția apoasă are reacție alcalină datorită hidrolizei:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

C. de sodiu se găsește și în natură sub formă de $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$-*trona* și $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$-*natron* sau *soda*, precum și în unele ape minerale și lacuri alcaline. Soda calcinată este materia de bază pentru fabricarea celorlalte produse sodice: hidroxidul de sodiu, hidrogenocarbonatul de sodiu și soda cristalizată. Se întrebuințează în industria diferitelor produse chimice, la fabricarea săpunului, a sticlei, în ind. petrolieră, textilă, a celulozei, a produselor alimentare, a hârtiei, a lacurilor și a vopselelor, în metalurgia feroasă și cea neferoasă, în ind. pielăriei. Soda cristalizată se întrebuințează, în special, în gospodărie.

Fabricarea sodei calcinate

Procedeul Leblanc (uscat) folosește un amestec de sulfat de sodiu, calcar și cărbune care se topește în cuptoare rotative, la temperatura de 950 ... 1000°C, după reacțiile:

$$Na_2SO_4 + 2\,C \rightarrow Na_2S + 2\,CO_2$$
$$Na_2S + CaCO_3 \rightarrow CaS + Na_2CO_3$$

Topitura rezultată se dizolvă cu apă, iar după filtrare se evaporă, se calcinează și se mănă soda rafinată. Produsul secundar al acestui procedeu este sulfura de calciu, care se folosește la fabricarea sulfului conform reacțiilor:

$$2\,CaS + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + Ca(HS)_2$$
$$Ca(HS_2) + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2\,H_2S$$

Hidrogenul sulfurat obținut se oxidează, în prezență de oxid de fier sau bauxită, la incandescență, cu oxigen din aer:

$$H_2S + 1/2\,O_2 \rightarrow S + H_2O$$

Procedeul prezintă o serie de dezavantaje esențiale: consum mare de energie pentru efectuarea reacției de bază prin calcinare, aparatură voluminoasă, nu este ciclic.

Procedeul Solvay (amoniacal) este în prezent procedeul utilizat la scară mondială pentru fabricarea sodei calcinate. El se bazează pe reacția de dublu schimb dintre NaCl și hidrogenocarbonatul de amoniu, rezultat prin sinteză, plecând de la amoniac, dioxid de carbon și apă, iar hidrogenocarbonatul de sodiu obținut în prima etapă se transformă în c. de s. prin încălzire la 300°C:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (NH_4)HCO_3$$
$$(NH_4)HCO_3 + NaCl \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl$$
$$2\,NaHCO_3 \xrightleftharpoons{300°C} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Dioxidul de carbon necesar procesului de producție se obține concomitent cu oxidul de calciu prin arderea calcarului, și, în parte, prin calcinarea $NaHCO_3$:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

Varul nestins se transformă, cu exces de apă, în lapte de var și servește la regenerarea amoniacului din clorura de amoniu:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$
$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2\,NH_3 + CaCl_2 + 2\,H_2O$$

Amoniacul regenerat este retrimis în fabricație (fig. 1). Astfel, materia primă utilizată la fabricarea sodei constă din saramura

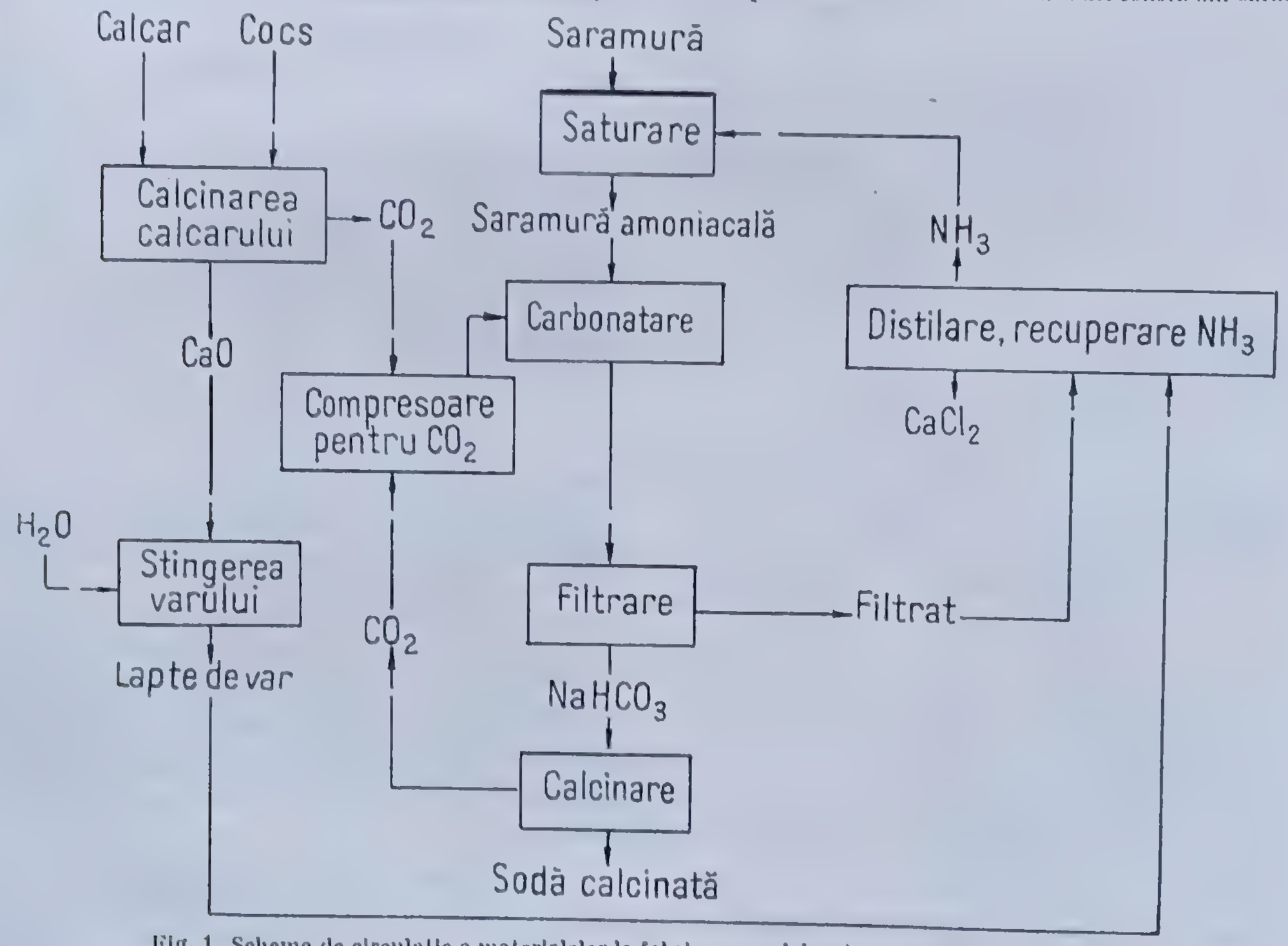


Fig. 1. Schema de circulație a materialelor la fabricarea sodei prin procedeul amoniacal.

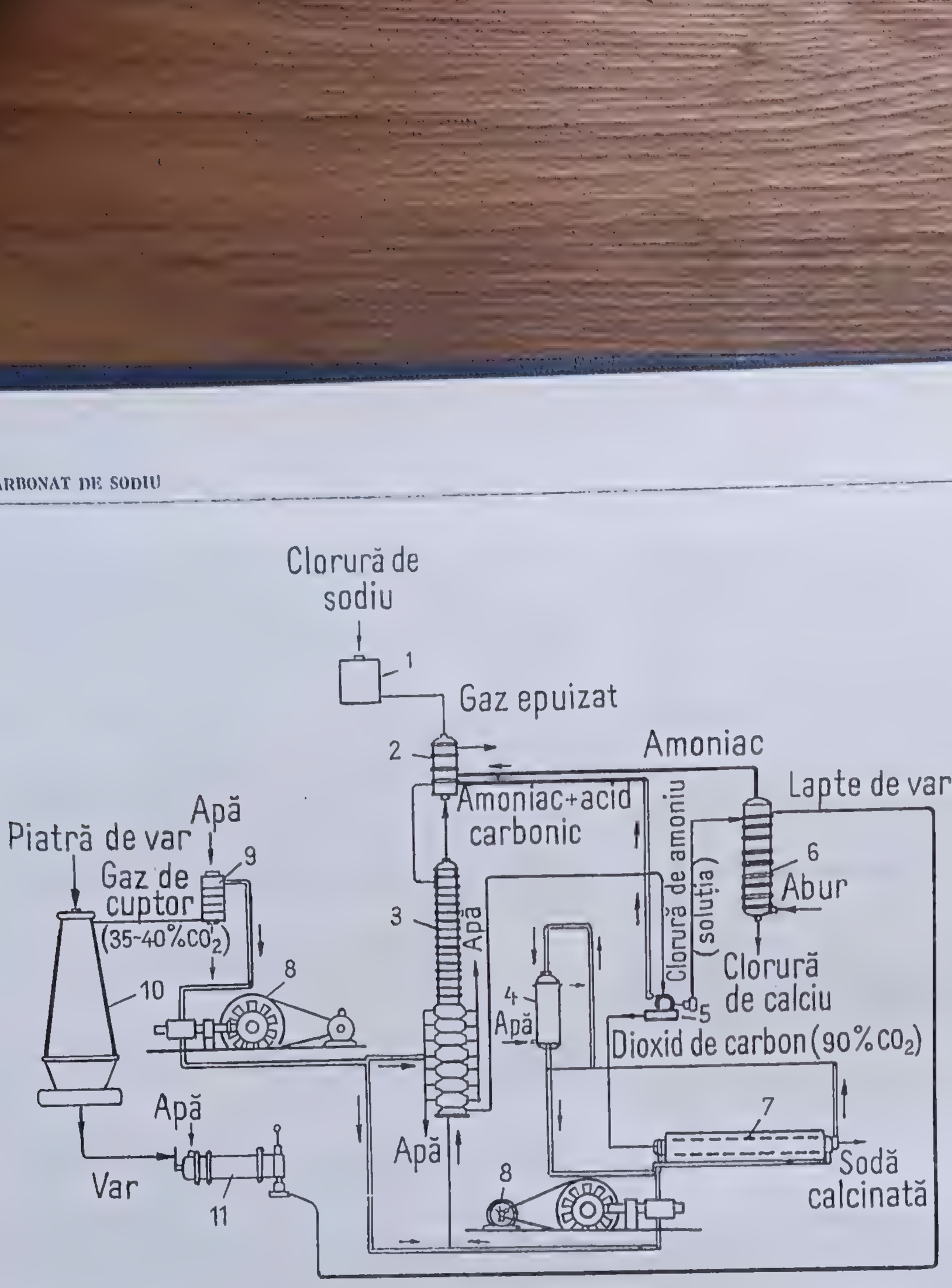


Fig. 2. Schema de fabricare a carbonatului de sodiu prin procedeul amoniacal:
1 — rezervor de presiune; *2* — absorbitor; *3* — coloană de carbonatare; *4* — răcitor; *5* — filtru de vid; *6* — coloană de distilare; *7* — uscător; *8* — compresor; *9* — turn de spălare; *10* — cuptor pentru arderea pietrei de var; *11* — vas de dizolvare.

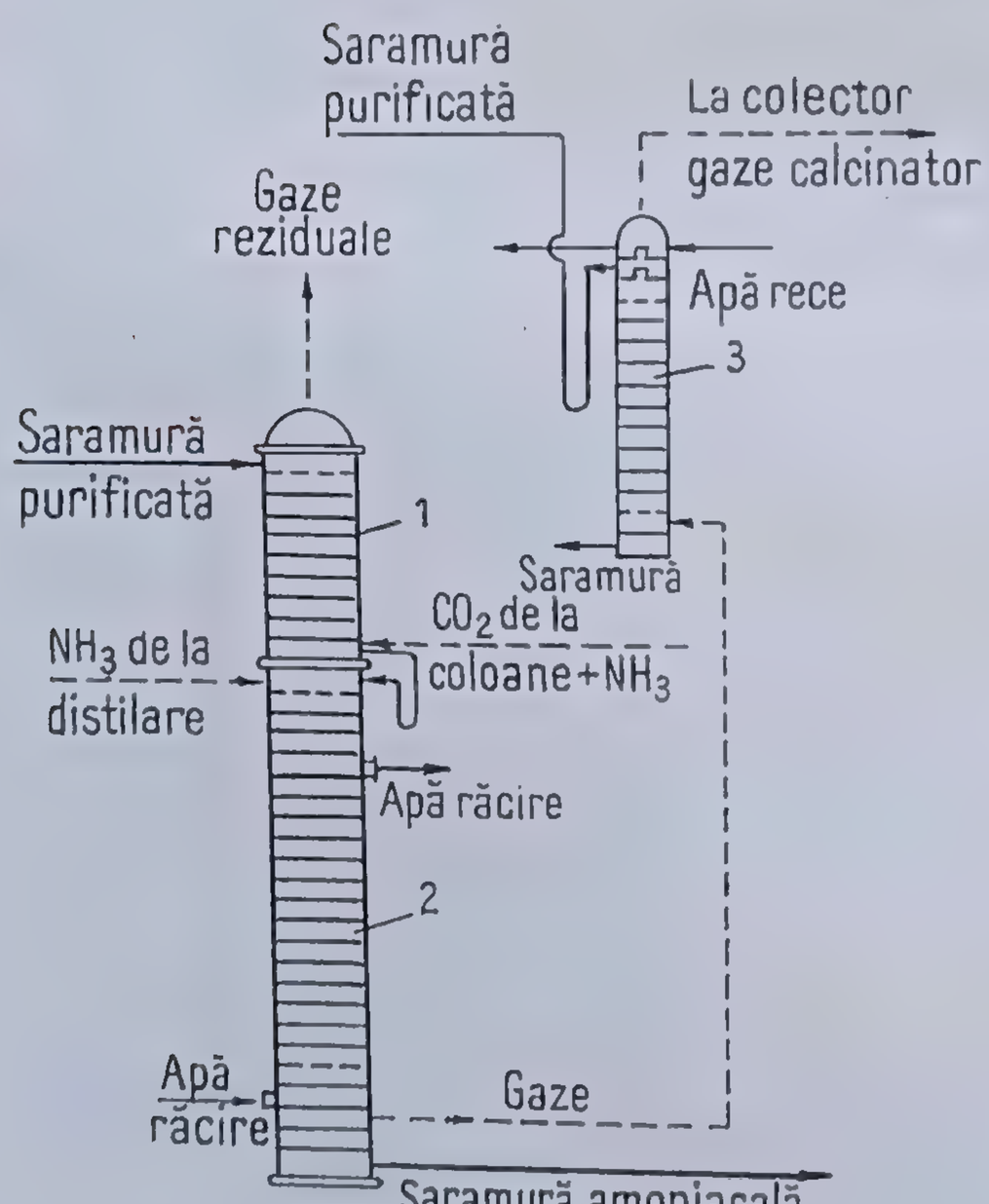


Fig. 3. Absorbția amoniacului în saramură:
1 — coloană; *2* — taler; *3* — răcitor.

de clorură de sodiu, calcar și cocs. Schema fabricării **c. de s.** prin procedeul cu amoniac (fig. 2) cuprinde următoarele etape principale: purificarea saramurii, saturarea saramurii cu amoniac, carbonatarea și precipitarea, filtrarea carbonatului brut, calcinarea, recuperarea amoniacului, disocierea termică a calcarului și stingerea varului. *Purificarea saramurii* este necesară pentru îndepărtarea sărurilor de magneziu și calciu, prezente în clorura de sodiu, spre a evita aderarea la țevile și pereții instalațiilor. În acest scop, saramura conținînd 305—310 g/l NaCl se purifică, prin tratare cu lapte de var și soluția de **c. de s.** (procedeul var-sodă), cînd precipitatele obținute se separă prin sedimentare și decantare:

$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + Ca^{2+}$$

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,Na^+$$

Saturarea saramurii cu amoniac adus din afara uzinei de sodă și cu amoniac din gazele rezultate la recuperarea în uzină se realizează în coloane de absorbție cu talere și clopote (fig. 3). În urma unui proces exoterm se formează hidroxid de amoniu:

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} = NH_4OH_{(sol)};\ \Delta H = -35{,}16\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Saramura se trece printr-un spălător de gaze, apoi, împreună cu amoniacul, în coloana de absorbție cu talere și clopote, de unde este trimisă cu ajutorul unor pompe centrifuge la stația de carbonatare și precipitare. *Carbonatarea și precipitarea* este etapa cea mai importantă a procedeului amoniacal în cadrul căreia se realizează transformarea materiilor prime inițiale, clorura de sodiu și dioxidul de carbon, în hidrogenocarbonat de sodiu:

$$NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Reacția decurge cu degajare importantă de căldură și se realizează într-o coloană de carbonatare, unde temperatura se

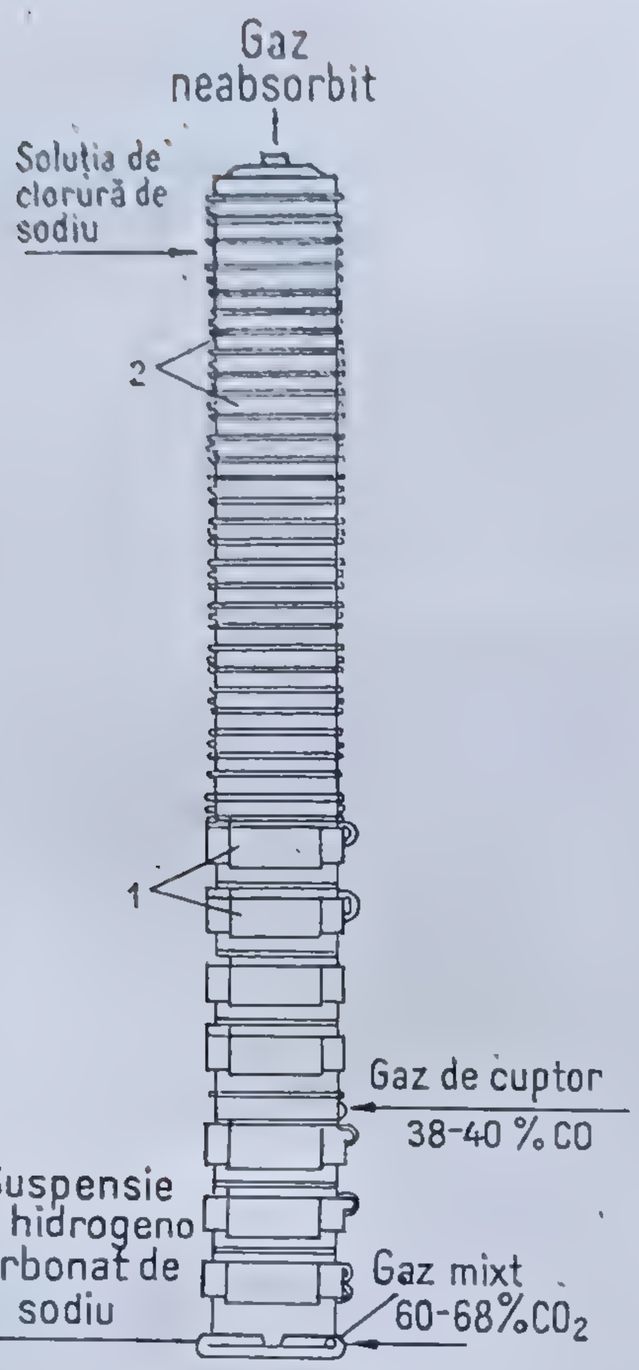


Fig. 4. Coloană de carbonatare :
1—rezervoare mari pentru răcire ; *2*—rezervoare mici pentru răcire.

ridică la 60 . . . 65°C. De forma unui turn cilindric, coloana se compune la partea inferioară din șapte butoaie mari pentru răcire (fig. 4), înzestrate cu cîteva rînduri de tuburi de răcire, situate în cruce, prin care circulă apa de răcire, iar la partea superioară din 29 butoaie mici fără tuburi de răcire. Viteza de formare a $NaHCO_3$ depinde de conținutul în amoniac, clorură de sodiu și dioxid de carbon. Suspensia de cristale mărunte de $NaHCO_3$ care rezultă din coloană se conduce apoi la filtrare. *Filtrarea hidrogenocarbonatului de sodiu brut.* Pentru separarea $NaHCO_3$ se utilizează filtre rotative cu vid cu funcționare continuă (fig. 5), în care precipitatul de pe filtru se spală cu apă pentru îndepărtarea clorurii și carbonatului de amoniu. Se folosesc și centrifugi de mare capacitate, dar cu un consum crescut de energie. *Calcinarea* realizează descompunerea hidrogenocarbonatului de sodiu brut și transformarea lui în e. de s Operația se poate realiza pe două căi :

pe cale uscată în calcinatoare rotative încălzite la 160°C (fig. 6) :

$$2\,NaHCO_{3(s)} \rightarrow Na_2CO_{3(s)} + H_2O_{(v)} + CO_{2(g)}\,;$$

$$\Delta H = 121{,}4\ kJ.mol^{-1}$$

pe cale umedă în soluție apoasă :

$$2\,NaHCO_{3(s)} \rightarrow Na_2CO_{3(sol)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}\,;$$

$$\Delta H = 10{,}75\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Descompunerea pe cale umedă este avantajoasă mai ales cînd urmează să fie folosită la fabricarea sodei caustice și a hidrogenocarbonatului de sodiu pur; necesită o cantitate de căldură mai mică și o utilizare mai rațională în comparație cu descompunerea pe cale uscată. *Recuperarea amoniacului.* După carbonatarea saramurii amoniacale, majoritatea amoniacului și leșia mumă se separă la filtrele de vid sub formă de compuși labili (NH_4OH, NH_4HCO_3, $(NH_4)_2CO_3$), care se descompun ușor la încălzire, sau de compuși stabili (NH_4Cl), ce se descompun prin tratare cu lapte de var, la cald ; pentru separarea amoniacului, se suflă abur prin lichid. Operația se efectuează într-o coloană de distilare (fig. 7), schimbător de căldură, răcitor de gaz și condensator montate unul deasupra celuilalt, alcătuind o coloană generală

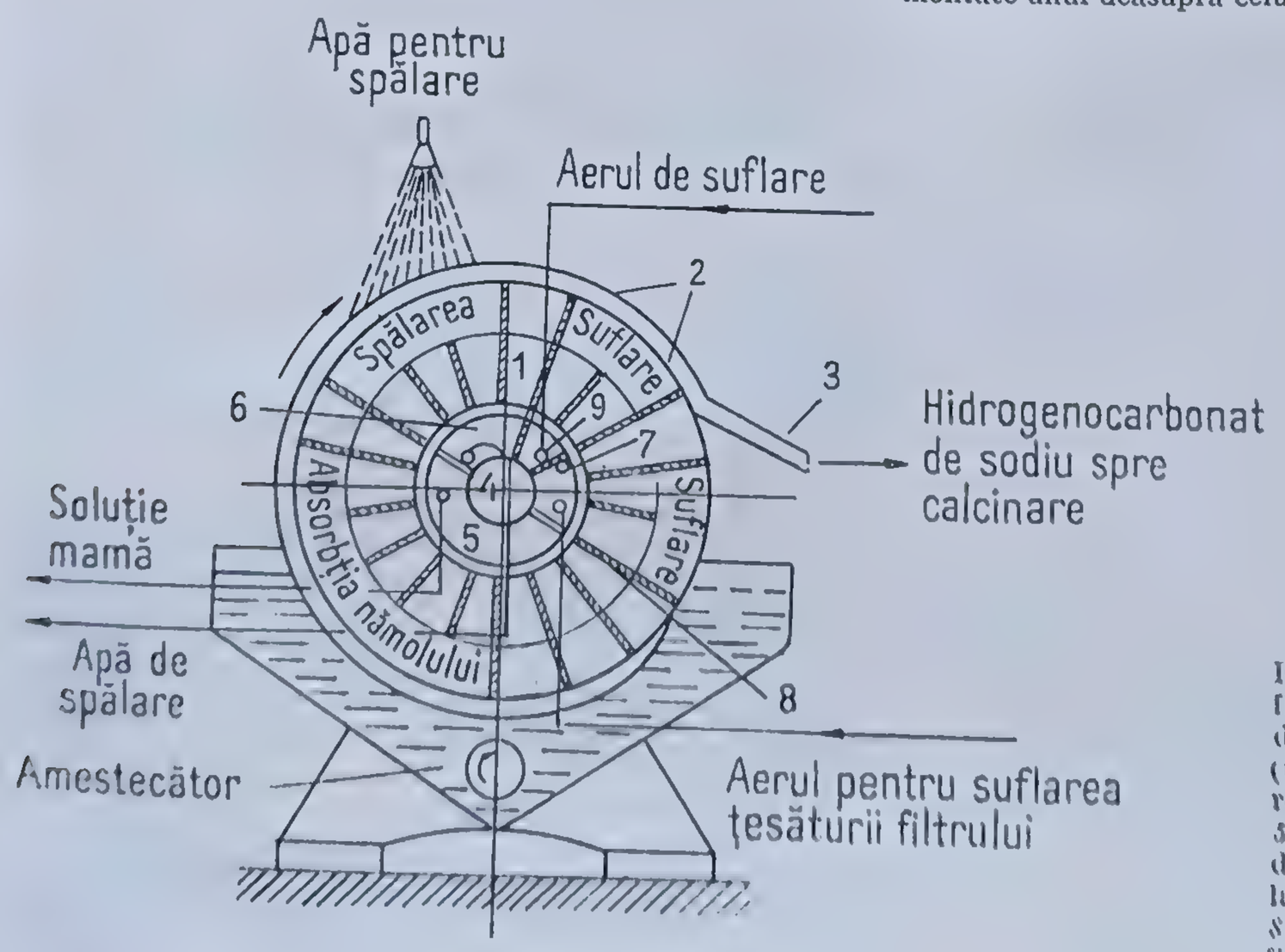


Fig. 5. Schema de funcționare a filtrului rotativ cu vid : *1* — celule de vid ; *2* — stratul fazei solide (turtă) ; *3* — cuțitul pentru tăierea turtei ; *4* — arbore central ; *5* — secția de aspirație a capului de distribuție ; *6* — secția de spălare ; *7* — celule intermediare ; *8* — celule de suflare (curățirea filtrului) ; *9* — celulă de aerisire.

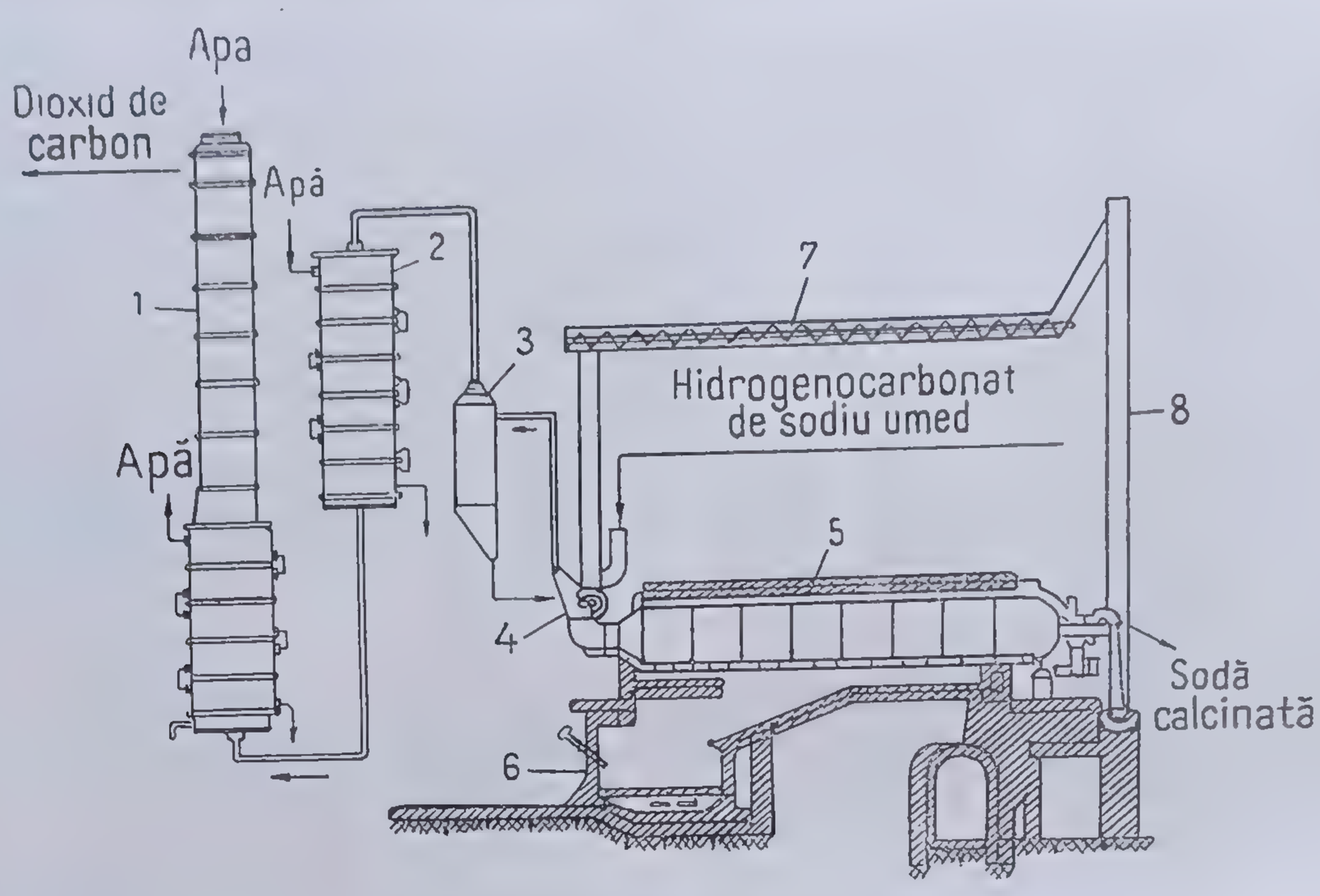


Fig. 6. Schema stației de calcinare :
1 — coloană ; *2* —răcitor pentru gazul care se evacuează din cuptor ; *3*—ciclon ; *4*—amestecător ; *5* — cuptor-uscător ; *6* — focar ; *7* — melc ; *8*—elevator.

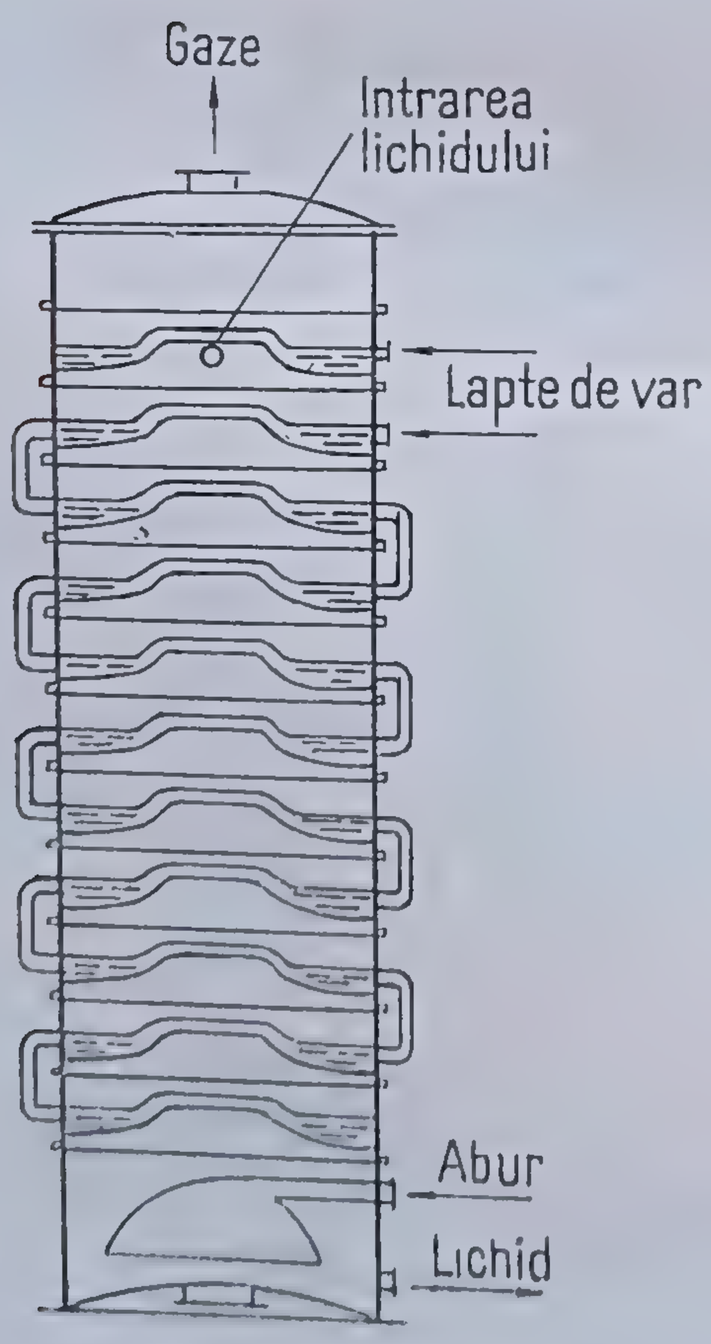


Fig. 7. Coloană de distilare.

de distilare înaltă de cca 45 m. Pentru fiecare tonă de sodă se recuperează cca 400 kg amoniac și cca 300 kg dioxid de carbon. Pentru fabricarea unei tone de sodă calcinată, consumurile specifice sînt : 5 m^3 saramură purificată (310 g NaCl/l), 15—17 kg apă amoniacală (25 %), 1,3 — 1,4 t calcar (100 %), 80 — — 120 m^3 apă, 120 — 125 kg păcură (7 000 kcal), 1,35—1,45 M/cal abur și 75—100 kWh energie electrică. C. de s. industrial conține de obicei minimum 98 % Na_2CO_3, 0,5 — 10 % NaCl, o cantitate mică de apă și mici cantități de impurități, dintre care cele mai importante sînt hidrogenocarbonatul de sodiu, sulfatul de sodiu și carbonații de magneziu și calciu. Produsul finit se transportă în saci de iută sau în saci confecționați din mai multe foi de hîrtie. În țara noastră soda calcinată se fabrică la combinatele chimice Ocna-Mureș și Govora. Sin. *Sodă*.

Bibl. : Egorov, A. P., Sereșevski, A. I., Smanenkov, I. V., *Curs de tehnologia substanțelor minerale*, Ed. Tehnică, București, 1952 (trad. din limba rusă) ; Volkovici, S. I., Egorov, A. P., Epștein, D. A., *Tehnologie chimică generală*, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1955 (trad. din limba rusă) ; Iovu, M., *Industrii chimice*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972 ; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

CARBONAȚI, săruri ale acidului carbonic. Pot fi clasificați în : c. neutri (normali), hidrogenocarbonați (c. acizi sau bicarbonați), c. bazici, dubli și compleși. Unii c., cum sînt cei de magneziu (magnezitul), calciu (calcarul, calcitul), calciu și magneziu (dolomita), stronțiu (stronționitul), bariu (witheritul), plumb (ceruzitul), mangan (rodocrozitul), fier (sideritul), zinc (smithsonitul), chiar și de sodiu (soda), sau bazici, cum sînt cei de cupru (azuritul și malachitul), se găsesc în natură.

C. *neutri* (normali) sînt de tipul :

$M^{I}_2CO_3$ unde M^{I} = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl, Ag, Hg ;

$M^{II}CO_3$ unde M^{II} = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Pb, Mn, Fe,

Co, Ni, Zn, Cd;

$M^{III}_2(CO_3)_3$, unde M^{III} = Sc, Y, La, Ce, Dy, Pr, ...

Sinteza lor se poate realiza pe mai multe căi :
— prin tratarea cu $(NH_4)_2CO_3$ sau dioxid de carbon gazos a hidroxizilor corespunzători :

$$2\,MOH + (NH_4)_2CO_3 = M_2CO_3 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

$$M(OH)_2 + CO_2 = MCO_3 + H_2O$$

$$2\,M(OH)_3 + 3\,CO_2 = M_2(CO_3)_3 + 3\,H_2O$$

— **c.** de sodiu se prepară prin procedeul Leblanc și procedeul Solvay. V. *Carbonat de sodiu* ;
— prin descompunerea termică a hidrogenocarbonaților :

$$M(HCO_3)_2 \rightleftharpoons MCO_3 + CO_2 + H_2O$$

C. unor metale în stare de oxidare (III) cum sînt Al, Ga, In, Tl, Fe, Co, Ni, precum și ai unor metale în stare de oxidare (IV) : Ti, Zr, Hf, Th nu se pot obține prin precipitarea ionilor metalici din soluție, cu ionul carbonic, deoarece hidrolizează atît de puternic încît întotdeauna rezultă hidroxizii corespunzători. De exemplu :

$$2\,AlCl_3 + 3\,H_2O + 3\,Na_2CO_3 = 2\,Al(OH)_3 + 3\,CO_2 + 6\,NaCl$$

Pentru sinteza acestora se folosește reacția la cald între amestecuri de săruri solide ale acestor elemente și carbonați alcalini :

$$MSO_4 + Na_2CO_3 = MCO_3 + Na_2SO_4$$

Proprietăți. Structural, **c.** metalelor alcaline și de taliu (I), cristalizează în rețele monoclinice. Cei ai metalelor divalente formează serii izomorfe : seria trigonală de tip calcit (Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Zn, Cd) sau seria rombică de tip aragonit (Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Ni). **C.** elementelor alcaline și alcalino-pămîntoase sînt substanțe alb-incolore sau galbene, iar **c.** metalelor tranziționale foarte variat colorați în alb (Zn, Cd, Sc, La), cenușiu (Fe), roz sau roșu (Mn, Co, Hg), verde (Pr), albastru (Cu). Prin încălzire, **c.** alcalini se topesc fără descompunere, la temperaturi cuprinse între 837 ... 891 °C, cu excepția celui de litiu care se topește la 618 °C. Asemănător se comportă și **c.** de taliu (I), cu p. t. 273°C. **C.** elementelor alcalino-pămîntoase se disociază termic la temperaturi de 800—... 1500°C cu formare de oxid metalic și CO_2, conform echilibrului :

$$MCO_3 \rightleftharpoons MO + CO_2$$

Ceilalți **c.** se disociază termic la temperaturi mai scăzute, cuprinse între 350°C și 400°C, iar cei de argint și mercur (I) se descompun la cca 130°C. Spre deosebire de **c.** de litiu, greu solubil în apă, **c.** alcalini, precum și cel de taliu (I) sînt foarte solubili în apă, hidrolizîndu-se, cu reacții puternic alcaline :

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + HO^-$$

Restul **c.**, de Li, alcalino-pămîntoși și ai elementelor tranziționale, sînt greu solubili în apa lipsită de CO_2, ușor solubili în apa saturată cu CO_2, rezultînd hidrogenocarbonați conform reacției generale :

$$MCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons M(HCO_3)_2$$

Prin tratare cu acizi minerali **c.** degajă CO_2. De exemplu :

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

C. de sodiu este higroscopic, iar **c.** de potasiu și rubidiu sînt delicvescenți. **C.** de mercur (I), fiind fotosensibil, se descompune sub acțiunea luminii, iar **c.** de cobalt (II) prezintă birefringență asemănător calcitului. Numeroși **c.** au capacitatea de a separa cristalohidrați cu 2—12 molecule de apă :

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	$BeCO_3 \cdot 4H_2O$	$Sc_2(CO_3)_3 \cdot 12H_2O$
$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	$MgCO_3 \cdot 5H_2O$	$Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$
$Cs_2CO_3 \cdot 3{,}5H_2O$	$NiCO_3 \cdot 6H_2O$	$La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$

C. de sodiu, ytriu și lantan se dizolvă în **c.** alcalini formînd carbonatocomplecși solubili de tipul $M^IM^{III}(CO_3)_2 \cdot n\,H_2O$, unde : M^I = Na, K, Tl, NH_4, iar n = 1—12. Asemănător se comportă și $NiCO_3$ solubil în **c.** alcalini sau de amoniu : $M^I_2Ni(CO_3)_2$ · **C.** de argint reacționează cu NH_4OH rezultînd o amină complexă :

$$Ag_2CO_3 + 4\,NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]_2CO_3 + 4\,H_2O$$

C. *acizi*(*hidrogenocarbonații*) rezultă prin tratarea **c.** metalici cu apă saturată cu CO_2 :

$$M^I_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,M^IHCO_3$$

$$M^{II}CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons M^{II}(HCO_3)_2$$

Principalii hidrogenocarbonați pot fi grupați în două clase de tipul :

M^IHCO_3, unde M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4

$M^{II}(HCO_3)_2$, unde M^{II} = Ca, Sr, Ba, Fe ...

Hidrogenocarbonații elementelor alcaline sînt puțin solubili în apă, spre deosebire de cei ai elementelor alcalino-pămîntoase, mai solubili, în grupă solubilitatea variind invers decît la **c.** În contact cu aerul sau la încălzire soluțiile de hidrogenocarbonați depun **c.**

C. *bazici.* Unele elemente divalente din grupele principale (Be, Mg, Pb), dar mai ales cele tranziționale (Ni, Cu, Zn, Cd...) separă adesea **c.** bazici de formă generală $xM^{II}CO_3 \cdot yM^{II}(OH)_2 \cdot nH_2O$, unde : x = 1—4 ; y = 1—5 ; n = 0 —4, ce pot fi clasificați în :

$2\,MCO_3 \cdot M(OH)_2$;	M = Cu, Pb ;
$4\,MCO_3 \cdot M(OH)_2$;	M = Mg, Ni
$3\,MCO_3 \cdot M(OH)_2$;	M = Zn, Cd, Ni ;
$MCO_3 \cdot 2\,M(OH)_2$;	M = Be, Zn

C. de bismut și mercur (II) sînt de forma :

$$(BiO)_2CO_3 \text{ și } Hg_4O_3CO_3$$

Sinteza lor se realizează prin tratarea sărurilor de Be, Mg, Pb, Bi, Cu, Zn, Cd, sau Hg(I) cu **c.** alcalini sau amoniu :

$$4\,MSO_4 + 4\,Na_2CO_3 + H_2O = 3\,MCO_3 \cdot M(OH)_2 + 4\,Na_2SO_4 + CO_2 \quad M = Zn, Cd, Ni$$

$$4\,Hg(NO_3)_2 + 8\,NaHCO_3 = Hg_4O_3CO_3 + 8\,NaNO_3 + 4\,H_2O + 7\,CO_2$$

Importanță deosebită prezintă **c.** bazici de cupru : malachitul, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (monoclinic, de culoare verde, utilizat în giuvaergerie, drept culoare minerală în ornamentații — mozaicuri) și azuritul, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (monoclinic, de culoare albastră-închis, utilizat ca piatră semiprețioasă, culoare minerală și în metalurgia cuprului).

C. *dubli.* Se obțin prin topirea sau cristalizarea amestecurilor de **c.** metalici și pot fi de tipul :

$M^I_2CO_3 \cdot Ag_2CO_3$; M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl

$M^I_2CO_3 \cdot M^{II}CO_3$; M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4

$$M^{II} = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu$$

$$Tl_2CO_3 \cdot M_2^{III}(CO_3)_2 \cdot 6H_2O;\ M^{III} = La, Ce, Nd, Pr, Y, \ldots$$

$$CaCO_3 \cdot M^{II}CO_3;\ M^{II} = Mg, Sr, Ba$$

$$MnCO_3 \cdot 3M^{II}CO_3;\ M^{II} = Co, Zn, Hg$$

$$3MnCO_3 \cdot M^{II}CO_3;\ M^{II} = Co, Zn, Hg$$

Unii dintre aceștia se găsesc în natură : $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, dolomita ; $CaCO_3 \cdot SrCO_3$, stronțianocalcitul ; $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$, $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$ etc.

C. *complecși*. Combinațiile unor metale tranziționale reacționează cu soluțiile c. alcalini, transformîndu-se în combinații complexe în care anionii CO_3^{2-} sau HCO_3^- funcționează ca liganzi, de exemplu :

$$Th(SO_4)_2 + 3\,(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2\,[Th(CO_3)_3] + 2\,(NH_4)_2SO_4$$

$$UO_2(NO_3)_2 + 3\,Na_2CO_3 = Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 2\,NaNO_3$$

Îndeosebi anionul CO_3^{2-} formează numeroși carbonato-complecși cu număr de coordinație opt, avînd structură sub formă de rețele stratificate, constituite din bipiramide hexagonale :

$$M^I[M^{III}(CO_3)_2];\quad M^{III} = Sc, Y, La, Ln$$

$$M_5^I[M^{III}(CO_3)_4];\quad M^{III} = Sc, Y, Ln$$

$$M_4^I[M^{IV}(CO_3)_4];\quad M^{IV} = Zr, Hf, Th, U, Pu$$

$$M_2^I[AnO_2(CO_3)_2];\quad An = U, Np, Pu, Am$$

$$M_4^I[AnO_2(CO_3)_3];\quad An = U, Np, Pu$$

$$M_2^I[M^{II}(CO_3)_2];\quad M^{II} = Ni, Cr \ldots$$

$$M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4$$

Totodată se cunosc numeroși carbonato-complecși cu liganzi micști cum sînt : $M_5[Ln(CO_3)_3F_2]$, Ln = Pr, Nd, Er ; $(NH_4)_4 \cdot [Zr(CO_3)_2F_4]$; $K_6Zr_2(OH)_2(CO_3)_6 \cdot 6H_2O$; $(NH_4)_6\,[Zr_2(OH)_2 \cdot (CO_3)_6] \cdot 3H_2O$; $Co(CO_3)_2(NH_3)_4X$; $[Co(NO_2)(HCO_3)(NH_4)_2]X$; $[Co(HCO_3)(NH_3)_5]X$; X = Cl, Br, I

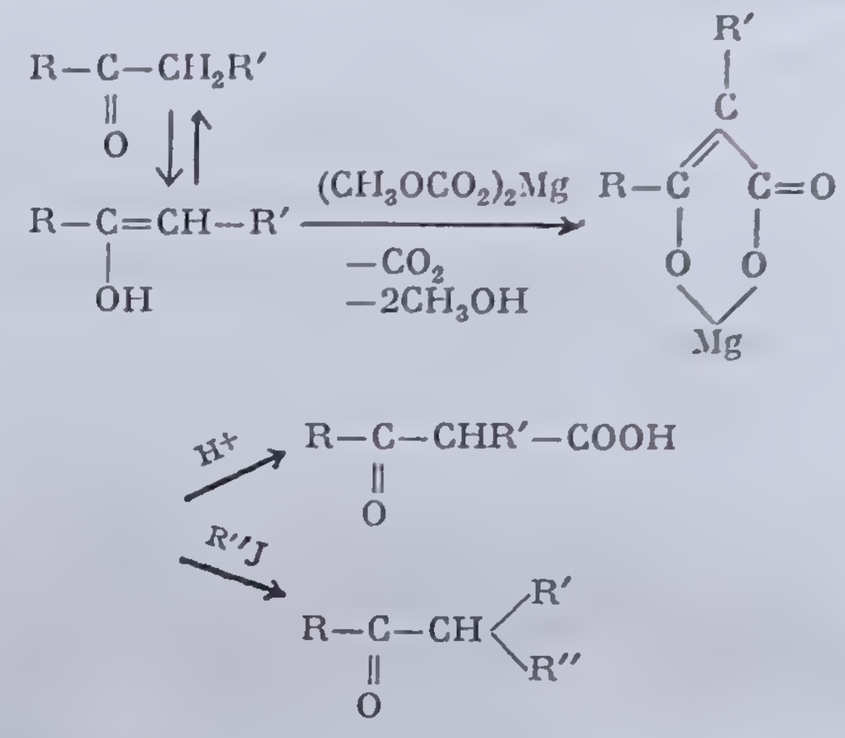
Bibl. ; Spacu, P. ș.a., *Tratat de chimie anorganică*, vol. 3, Ed. Tehnică, București, 1978 ; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

CARBONAȚI ACIZI v. HIDROGENOCARBONAȚI.

CARBONAȚI DE ALCHIL, esteri ai acidului carbonic. Monoesterii (esteri acizi) de tipul $CO(OR)OH$ sînt substanțe instabile, neizolabile, asemănătoare acidului carbonic ; sînt cunoscute sărurile acestor esteri acizi. Diesterii (esteri neutri) cu formula generală $RO-CO-OR'$ sînt substanțe stabile. Sînt cunoscuți de asemenea ortocarbonații și percarbonații de alchil.

Nomenclatura. Denumirea acceptată de IUPAC pentru gruparea $RO-CO-$ este alcoxicarbonil iar pentru gruparea $RO-CO-O-$ alcoxicarboniloxi. În consecință un dialchil carbonat este numit alcoxicarboniloxialcan (de exemplu carbonatul mixt de etil și metil, $CH_3-O-CO-O-C_2H_5$, este numit metoxicarboniloxietan).

Carbonați acizi de alchil. După cum s-a arătat mai sus, acești compuși sînt stabili numai sub formă de săruri (de exemplu de Li, Na, K, Mg și Ba), care se obțin prin barbotarea dioxidului de carbon prin soluții alcoolice ale alcoxidului corespunzător. În prezența apei se descompun : sarea de potasiu a carbonatului acid de etil, $K^+\ ^-O-CO-O-C_2H_5$, se descompune în carbonat de potasiu și alcool etilic. Unii compuși din această clasă pot servi ca agenți de carboxilare : sarea de sodiu a carbonatului acid de etil a fost folosită pentru carboxilarea fenolilor, iar sarea de magneziu a carbonatului acid de metil pentru carboxilarea nitroparafinelor și a cetonelor enolizabile. În acest ultim caz sarea de magneziu formată intermediar poate conduce și la o cetonă alchilată :



Carbonați neutri de alchil. Metoda cea mai practică pentru obținerea **c. de a.** pornește de la fosgen sau de la clorocarbonați (cloroformiați) de alchil. În primul caz se lucrează cu un exces de alcool și se obțin **c. de a.** simetrici, în al doilea caz se pot obține **c. de a.** micști. La temperaturi mai ridicate pot avea loc și reacții de interschimb (transesterificare) :

$$COCl_2 + \xrightarrow[-HCl]{CH_3OH} CH_3O-CO-Cl \xrightarrow[-HCl]{CH_3OH} CH_3-O-CO-OCH_3$$

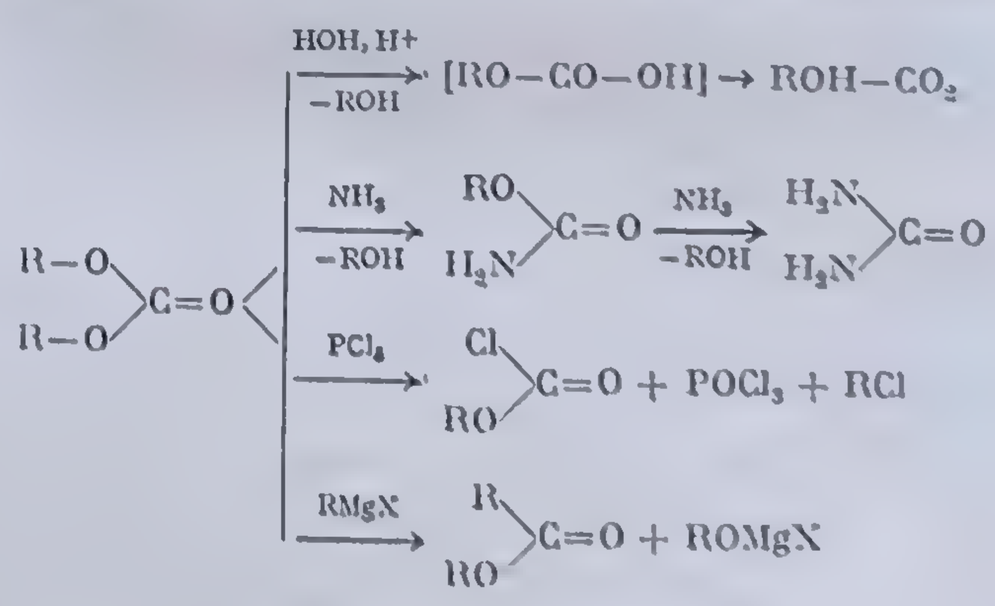
$$CH_3O-CO-Cl \xrightarrow[-HCl]{C_2H_5OH} CH_3O-CO-OC_2H_5$$

$$CH_3O-CO-OC_2H_5 + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5O-CO-OC_2H_5 + CH_3OH$$

C. de a. se formează și prin alchilarea carbonatului de argint :

$$Ag_2CO_3 + R-I \rightarrow R_2CO_3 + 2\,AgI$$

C. de a. sînt substanțe lichide, incolore, cu miros plăcut de ester. Comportarea chimică caracteristică este de asemenea cea de ester : suferă hidroliză (cu descompunere subsecventă) ; reacționează cu amoniac pentru a forma o monoamidă (uretan) și apoi diamida (uree) ; reacționează cu pentaclorură de fosfor și formează clorocarbonați ; reacționează cu compuși organo-magnezieni pentru a da esteri ai acizilor carboxilici :



Principalii reprezentanți ai acestei clase sînt :
Carbonat de metil (dimetil carbonat, metoxicarboniloximetan) $CO(OCH_3)_2$, lichid, p.f. 91°C, se obține și prin încălzirea clorocarbonatului de metil cu oxid de plumb.

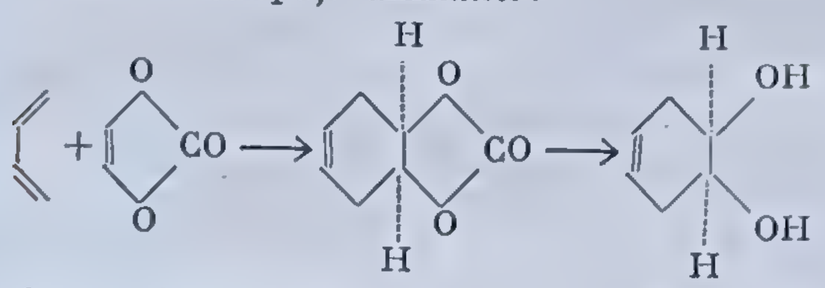
Carbonat de metil și etil (metoxicarboniloxietan), $CH_3OCOC_2H_5$, lichid, p.f. 109°C. *Carbonat de etil* (dietilcarbonat, etoxicarbonil-oxietan), $CO(OC_2H_5)_2$, lichid, p.f. 126°C, se obține și prin încălzirea oxalatului de etil cu sodiu sau etoxid de sodiu (cu degajare de oxid de carbon). Reacționează cu cetone formînd β-cetoesteri și cu nitrili pentru a forma α-cianoesteri.

Carbonat de etenă (carbonil-dioxietan) $\begin{matrix}CH_2-O\\|\\CH_2-O\end{matrix}\!\!>CO$ cristalc, p.t. 36,4°C, p.f. 248°C se obține prin metoda generală din fosgen și etilenglicol. Prezintă o tendință marcată de rupere a legăturii alchil-oxigen și poate fi folosit pentru obținerea hidroxietilderivaților de același tip ca cei proveniți din etilenoxid (de exemplu cu amoniac sau amine primare și secundare conduce la etanolamine, trecînd, intermediar, prin carbamați) :

$$R_2NH + \begin{matrix}CH_2-O\\|\\CH_2-O\end{matrix}\!\!>CO \rightarrow R_2N-CO-OCH_2-CH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow R_2NCH_2CH_2OH + CO_2$$

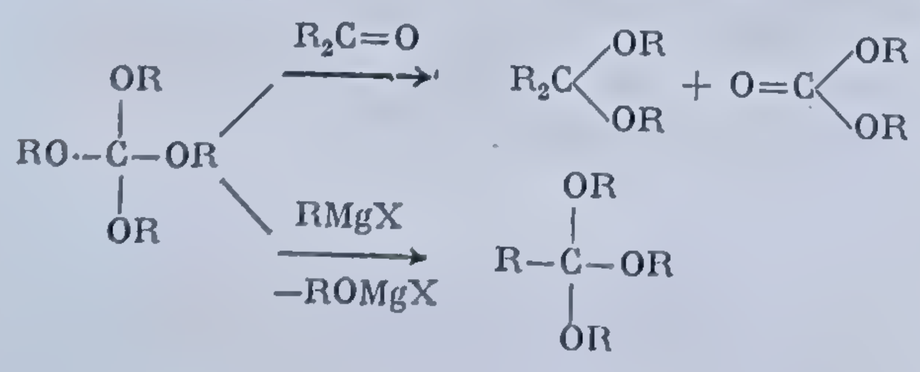
Carbonat de vinilen (carbonildioxietenă) $\begin{matrix}CH-O\\\|\\CH-O\end{matrix}\!\!>CO$, lichid, p.f. 73—74° C/32 mm Hg, se obține prin piroliza monocloroderivatului rezultat la clorurarea carbonatului de etenă. Este o filodienă foarte reactivă, ceea ce conferă o posibilitate avantajoasă de obținere a *cis*-diolilor, la rîndul lor ușor deshidratabili la compuși aromatici :



Ortocarbonați de alchil. Compuși cu structura $C(OR)_4$, considerați formal ca esteri ai unui acid ortocarbonic ipotetic (care nu există). Un astfel de compus, ortocarbonatul de etil, $C(OC_2H_5)_4$, se obține prin reacția cloropicrinei cu etoxid de sodiu :

$$CCl_3NO_2 + 4\,C_2H_5ONa \rightarrow C(OC_2H_5)_4 + 3\,NaCl + NaNO_2$$

Ortocarbonatul de etil reacționează cu aldehidele și cetonele dînd acetil (cetali) și cu compușii organomagnezieni pentru forma ortoesteri :



Percarbonați de alchil. Compuși cu structura RO—CO—OOR′ sau $CO(OOR)_2$ care se obțin prin reacția clorocarbonaților de alchil cu hidroperoxizi sau din perclorocarbonați de alchil și alcooli. Derivații simetrici pot fi obținuți și din fosgen și hidroperoxizi

$$C_2H_5O-CO-Cl + HO-O-C(CH_3)_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_2H_5O-CO-O-O-C(CH_3)_3$$

$$(CH_3)_3C-O-O-COCl + HOC_2H_5 \nearrow$$

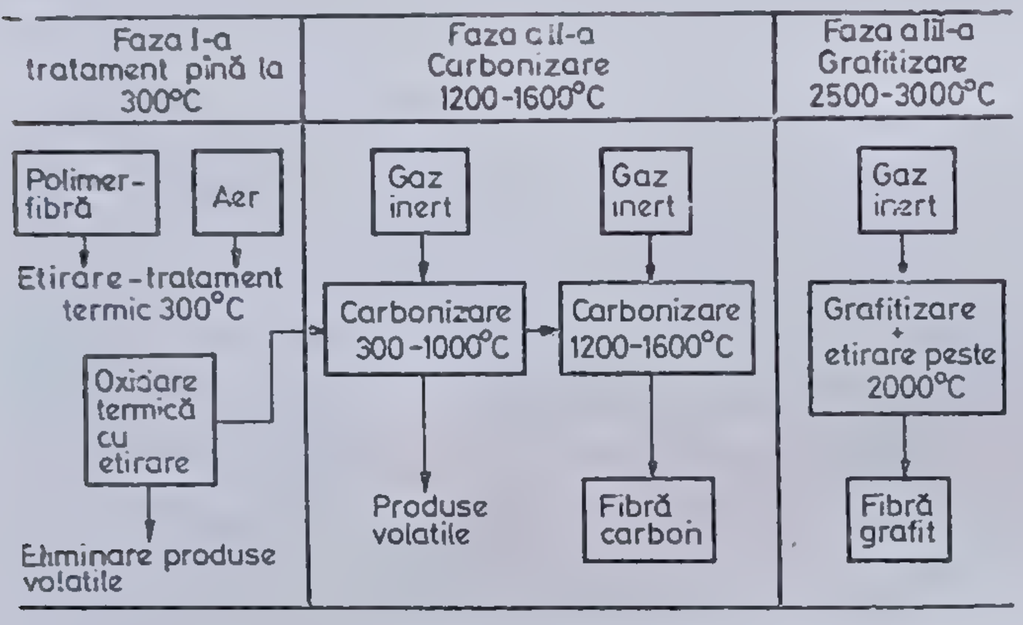
$$COCl_2 + 2\,HOOC(CH_3)_3 \rightarrow OC\begin{matrix}O-O-C(CH_3)_3\\O-O-C(CH_3)_3\end{matrix}$$

CARBON, FIBRĂ ~, fibră a cărei catenă este constituită din atomi de carbon. Face parte din categoria fibrelor de mare performanță pentru tehnica modernă, datorită proprietăților fizico-mecanice și stabilității termice ridicate, la greutate specifică redusă. Se cunosc două tipuri : fibra carbon cu conținut de minimum 90 % carbon, în structura căreia predomină starea amorfă, și fibra grafit cu conținut de minimum 95 % carbon, în care predomină structura grafit. În anul 1879 A. T. Edison, prin carbonizarea materialelor celulozice (bumbac), fără distrugerea formei de fibră a obținut pentru prima dată fibra carbon în vederea uzilizării ca filament la becurile electrice. Întrucît nu s-au obținut rezultate bune pentru scopul propus au fost înlocuite cu fire metalice și principiul a fost abandonat. Această idee a fost reluată în perioada anilor 1950, din necesitatea îmbunătățirii termostabilității și reducerii inflamabilității fibrelor chimice pentru diferite utilizări ; ca urmare a unor încercări sistematice a fost obținut așa-numitul „Orlon negru" care a fost realizat prin carbonizarea dirijată a fibrelor poliacrilonitrilice. După 1960, odată cu dezvoltarea tehnicii moderne, în special cea aerospațială, posibilitatea utilizării fibrei carbon a fost reluată, realizîndu-se fibre de înaltă rezistență termică din fibre conținînd numai carbon în catenă, prin carbonizare dirijată, sub formă de fibră fire, cabluri sau țesături ale unor fibre chimice, stabilindu-se o tehnică specială de obținere. Ca urmare, în această perioadă a apărut o producție de cca 100 tone/an de fibră carbon utilizînd ca materie primă fibre celulozice (viscoză), care ulterior au fost înlocuite cu fibre poliacrilonitrilice (PAN).

Proprietăți. Proprietățile fibrei carbon au determinat extinderea utilizărilor în domeniul în care nu există un înlocuitor echivalent. Fibra carbon prezintă o temperatură de sublimare peste 3600°C, stabilitate la diferite temperaturi în domenii largi, rezistențe fizico-mecanice înalte, stabilitate la coroziune, conductibilitate electrică și o valoare deosebit de ridicată a modulului de elasticitate. În tabelul următor se prezintă cîteva valori pentru mai multe sortimente de fibra carbon care confirmă proprietățile de mai sus.

Sortiment de fibră carbon	Modulul de elasticitate (N/mm^2)	Rezistența la tracțiune (N/mm^2)	Densitatea g/cm^3	Modulul de elasticitate specific (N/m/g)	Rezistența la tracțiune specifică (N/m/g)
Tip standard	200 000	2 400	1,7	120 000	1 400
Înaltă rezistență	200 000	3 000	1,7	150 000	1 800
Modul înalt	500 000	2 500	2,0	250 000	1 300
Grafitizat	720 000	20 000	2,2	330 000	9 000

Materiile prime utilizate pentru obținerea fibrei carbon prin piroliza dirijată a fibrelor chimice trebuie să îndeplinească următoarele condiții : să nu se topească în timpul tratamentelor termice, pierderile de carbon în timpul tratamentelor termice să fie minime și în timpul pirolizei structura să permită cu ușurință trecerea la grafitizare. Fibra selecționată și pregătită special pentru realizarea fibrei carbon prin tratamente termice se numește „precursor". Fibrele precursoare din care se realizează fibra carbon sînt fibrele celulozice din celuloză regenerată și fibrele PAN. Din motive economice se studiază obținerea din bitum și alte surse inferioare de carbon. În principiu, un proces de piroliză a unei fibre „precursoare" la fibra carbon prezintă trei faze principale : oxidarea, carbonizarea și grafitizarea după schema :



Cel mai important precursor este fibra PAN care prezintă mai multe avantaje față de fibrele celulozice, atît în proces cît și în caracteristicile produsului finit. Pentru fabricarea fibrelor PAN sînt cunoscute, în general, o varietate de tehnologii care diferă prin : compoziția polimerului, solventul de filare, procedeul de polimerizare (în mediu heterogen sau omogen), sistemele de inițiere, procedeul de filare pentru obținerea fibrelor (umedă sau uscată) etc. Se pot obține fibre carbon din diferite tipuri de fibre precursoare PAN; de subliniat este faptul că cel mai avantajos este să se utilizeze o fibră PAN homopolimeră sau cu comonomeri speciali pentru a se obține o structură uniformă în catena finală constituită din carbon. Pregătirea fibrei precursoare este esențială pentru asigurarea operațiilor următoare, fiind supusă unor etirări pe flux necesară creșterii rezistenței fizico-mecanice la peste dublu față de fibrele textile curente.

Explicarea procesului de obținere a fibrei carbon *din precursor PAN*. În prima treaptă, fibra este tratată pînă la 300°C în mediu de oxidare cu aer și un conținut de 15% oxigen. Compoziția polimerului tratat în prima fază este 62—70% C, 2—4% O și H și 20—24% N. După faza a II-a de tratare termică pentru carbonizare la 1200—1600°C compoziția fibrei devine 95% C, 2—4% N, 0,5% H și după carbonizare se definitivează compoziția de carbon, urmează orientarea prin etirare la temperatura de grafitizare pînă la 3000°C. În procesul de oxidare are loc ciclizarea poliacrilonitrilului și adiția intermoleculară. Acest proces conduce la o structură ciclică-piridinică pe care în continuare se formează ciclurile de carbon și în final structura grafitizată. Fenomenul de ciclizare a fost semnalat însoțit de efecte de îngălbenire și în procesele de uscare ale polimerului în fabricarea fibrelor PAN curente, motiv pentru care s-a acționat la această fază în sensul protejării termice la oxidare, utilizînd temperaturi mai mici sub gaz inert pentru asigurarea calității și solubilității polimerului. Explicarea mecanismului de la oxidarea PAN prin reacții de ciclizare și adiție intermoleculară este în general acceptată și se reprezintă schematic în figura 1. Ciclizarea are loc la grupele CN din polimerul precursor.

În timpul tratării oxidative are loc un proces de contracție (scurtarea catenei și reducerea volumului) în funcție de temperatura care modifică structura fibrei precursoare. Capacitatea

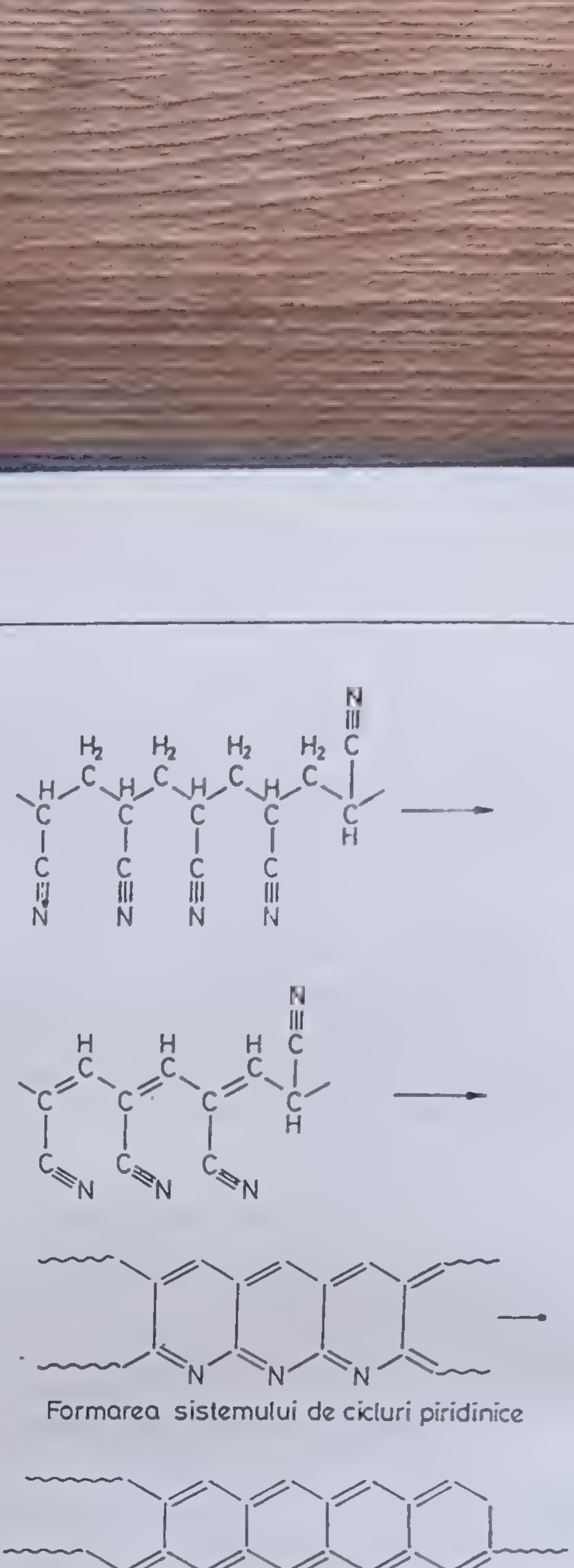


Fig. 1. Mecanismul de oxidare a fibrei PAN.

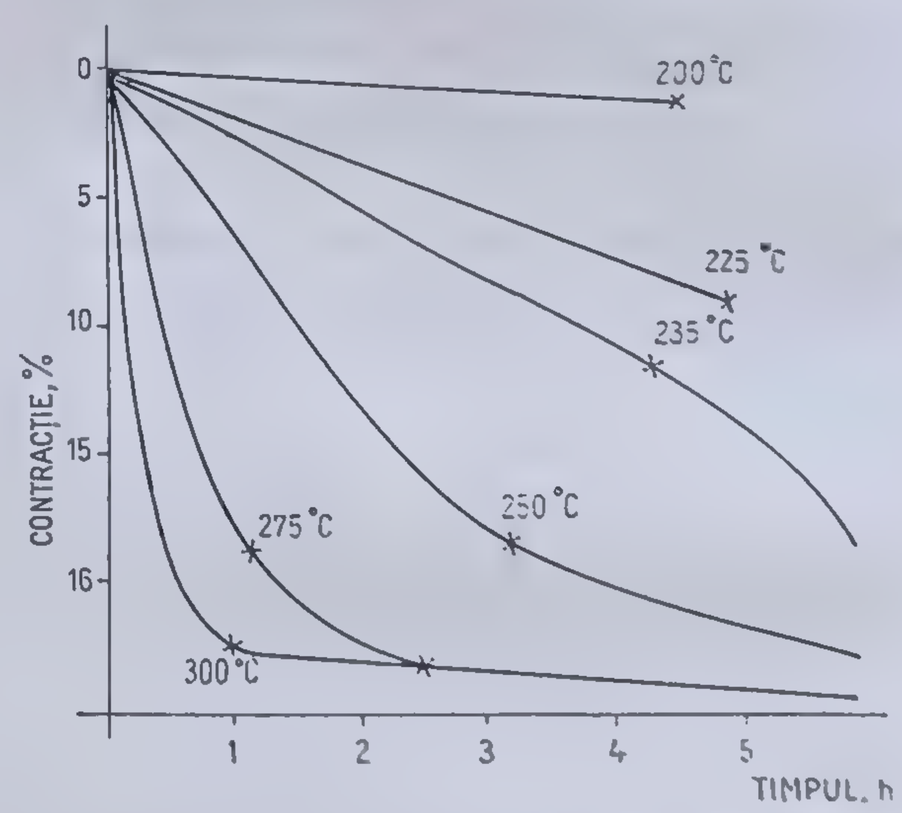


Fig. 2. Capacitatea de contracție a fibrei PAN la diferite temperaturi.

de contracție la diferite temperaturi este prezentată în figura nr. 2.

Pînă la 200°C au loc modificări fizice, începînd de la 250°C se declanșează și modificările chimice, pierderi în greutate datorită evaporărilor de HCN, NH_3 și H_2O — formarea HCN este mai intensă la 600°C. Mecanismul posibil pentru explicarea formării HCN este prezentat în figura nr. 3.

Prin această reacție se elimină N_2 din polimerul fibră. În timpul tratării oxidative, pe lîngă reacția de ciclizare se

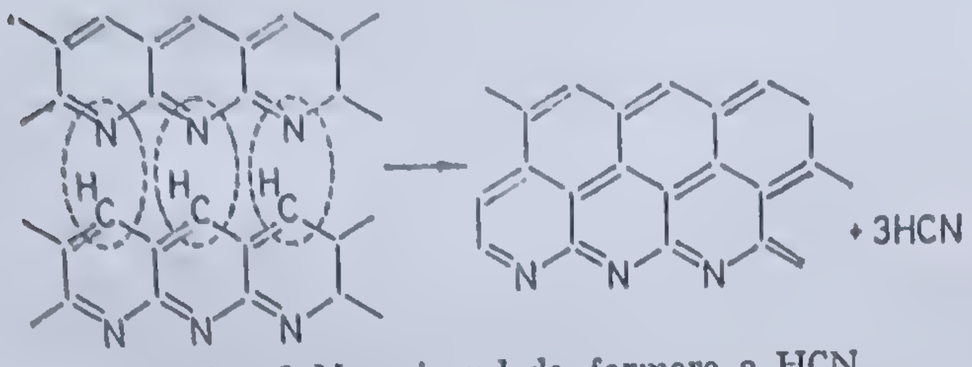


Fig. 3 Mecanismul de formare a HCN.

constată şi o reacţie cu O_2, care conduce la legarea chimică de oxigen în polimer pînă la 16%. La ora actuală nu se cunoaşte o explicaţie unanim acceptată asupra felului cum are loc această reacţie, dar se propun următoarele posibilităţi :
oxigenul se leagă sub formă de grupe CO în afara grupelor nitrilice ;
oxigenul se leagă peroxidic şi rămîne într-o formă stabilă o anumită perioadă în fibră ;
oxigenul formează o structură epoxidică intermoleculară la C din catenă ;
oxigenul se leagă sub formă de oxid de azot ;
oxigenul se leagă în principal sub formă de OH sau CO,
Oricare ar fi ponderea reacţiilor de mai sus în faza de oxidare, în fazele următoare oxigenul este eliminat prin tratamentele termice în mediul inert, la temperaturile ulterioare, cînd rezultă alături de HCN, NH_3 şi vapori de H_2O.
În faza de carbonizare realizată sub gaz inert se obţine ridicarea rezistenţei la tracţiune la valorile maxime, iar în faza de grafitizare tot sub protecţie de gaz inert şi etirare se obţine saltul valorii modulului de elasticitate. Toate aceste faze presupun o dotare specială complet automatizată.

Utilizări. Proprietăţile deosebite ale fibrei carbon pentru scopuri tehnice permit utilizarea acestora în domenii dificil de rezolvat cu soluţiile curente. Costurile ridicate de obţinere a fibrei carbon şi cantităţile limitate au impus selecţionarea utilizărilor pentru rezolvarea unor probleme tehnice de performanţă. Ţesăturile din fibră carbon se folosesc ca filtre în industria chimică pentru soluţii sau gaze puternic corozive la temperaturi mari. De asemenea fibra carbon se utilizează la confecţionarea unor conductori electrici, pentru aparaturi speciale, şi mai ales pentru tehnicile spaţiale la protecţia motoarelor, datorită rezistenţei la temperaturi mari şi la diferenţe de temperaturi. Fibra carbon este utilizată ca material de armare pentru polimeri, metale, sticlă, ceramică etc. Practic, posibilitatea de armare cu fibră carbon îmbunătăţeşte proprietăţile tuturor polimerilor cunoscuţi în tehnică, ca : răşini fenolice, poliesteri nesaturaţi şi răşini epoxi, poliamide etc. În etapa următoare există perspective de extindere a utilizării poliamidelor aromatice armate cu fibră carbon. Prin armare se îmbunătăţesc esenţial proprietăţile polimerilor utilizaţi, ca urmare a creşterii rezistenţei la tracţiune, a rezistenţei la obosire, a conductibilităţii termice şi electrice, a stabilităţii termice, ceea ce schimbă radical valoarea de utilizare a polimerilor respectivi.
Materialele armate cu fibră carbon se utilizează în special la construcţia de aeronave, nave, submarine, batiscafuri etc. precum şi la confecţionarea conductelor folosite la temperaturi înalte. Materialele plastice armate cu fibră carbon satisfac condiţiile pentru construcţia camerelor de ardere a motoarelor de rachetă, la o reducere a greutăţii cu 50%. Protecţia termică a vehiculelor aerospaţiale a fost rezolvată prin aplicarea de materiale plastice armate cu fibră carbon. În produsele armate, fibra carbon se utilizează în proporţie de 30—70%. În întreaga lume se lucrează pentru stabilirea unor soluţii mai economice de producţie a fibrei carbon în vederea extinderii utilizărilor în tehnică.

Bibl. : *Chemische Zeitung*, nr. 1/2, pag. 20—25, 1972 ; Müller, G., *Angewandte Makromolekulare Chemie*, pag. 423—443, 1974 ; Fitzne, E., *Chemische Zeitung*, nr. 10, p. 417, 1976 ; Chemical Technology Review, 162, pp. 53—120, 1980.

CARBONIC, ACID ~, H_2CO_3, acid slab, stabil numai în soluţii apoase diluate, la temperatura camerei. Se formează la dizolvarea dioxidului de carbon (anhidridă carbonică) în apă. În soluţie apoasă se află în echilibru atît cu anhidrida carbonică, cît şi cu produşii de disociere electrolitică :

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} H^+ + HCO_3^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} 2\,H^+ + CO_3^{2-}$$

Constantele de aciditate (la 18°C) sînt : $K_1 = 4{,}01 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5{,}2 \cdot 10^{-11}$. Conţinutul total de acid carbonic în soluţie apoasă, în stare disociată şi nedisociată, nu depăşeşte 1% din cantitatea de CO_2 dizolvat. Acidul carbonic liber a fost obţinut prin tratarea unei suspensii de hidrogenocarbonat de sodiu în eter, cu acid clorhidric gazos, la — 30°C. La — 78°C formează un eterat, $H_2CO_3 \cdot (C_2H_5)_2O$. Acidul carbonic formează săruri mono- şi disubstituite (hidrogenocarbonaţi şi carbonaţi normali). V. *Carbonaţi* ; *Carbonat de sodiu* ; *Hidrogenocarbonaţi.*

CARBONIL, grupă funcţională organică constituită dintr-o dublă legătură carbon-oxigen, $>C=O$. Clasele de compuşi care conţin grupa funcţională c. sînt aldehidele (cel puţin un atom de hidrogen legat de c.) şi cetonele (doi radicali organici identici sau diferiţi legaţi de c.). Grupa c. constituie o entitate într-o anumită măsură distinctă şi în funcţiuni mai complexe : carboxil şi derivaţi funcţionali ai acestuia (cloruri acide, esteri, anhidride, amide etc.).

Structura electronică. Atomul de carbon din c. are o hibridizare sp^2, atomul de oxigen este nehibridizat. Orbitalii moleculari de legătură sînt de tip σ şi π. Cei patru electroni neparticipanţi ai oxigenului ocupă, cîte doi, un orbital 2*s* şi un orbital 2*p*. Corespunzător acestei structuri electronice, grupa c. are o conformaţie plană, cu unghiuri între valenţe de 120° ; distanţa C=O este de 1,21 Å. Energia de legătură C=O este de 175—180 kcal/mol, fiind mai mare decît dublul energiei legăturii simple C—O ($2 \times 85 = 170$ kcal/mol). Proprietăţile fizice şi comportarea chimică a compuşilor cu funcţiune c. indică existenţa unui efect electronic de deplasare static, datorat electronegativităţii mai mari a oxigenului :

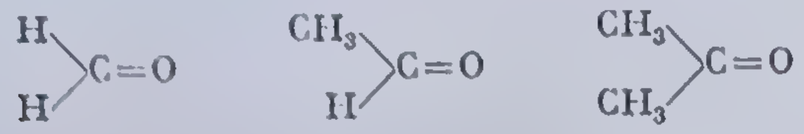
$$>C=\ddot{O}: \leftrightarrow >\overset{+}{C}-\ddot{O}:^-$$

Existenţa unui asemenea efect reiese, între altele, din momentul electric relativ mare, de cca 2,8 D (legătura C—O din alcooli posedă un moment de numai 1,3 D). Din valoarea menţionată a dipolmomentului rezultă o pondere de cca 20% a unei structuri cu sarcini despărţite. Natura substituenţilor legaţi de c. afectează deplasarea de electroni din grupa c. şi implicit proprietăţile fizice şi reactivitatea, aşa cum rezultă, de exemplu, din valorile momentelor electrice pentru compuşii cu structurile de mai jos :

$\mu = 2{,}29$ D $\quad$ $\mu = 2{,}69$ D $\quad$ $\mu = 2{,}97$ D

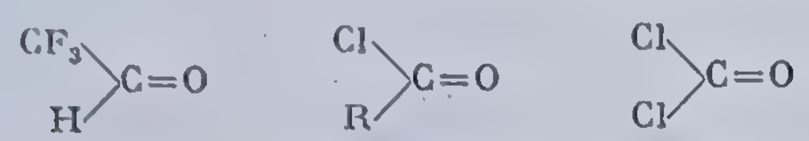
Proprietăţi spectrale Grupa c. constituie un element structural cu proprietăţi spectrale caracteristice, care permit recunoaşterea prezenţei sale. Valorile exacte ale proprietăţilor spectrale înregistrate (poziţiile benzilor sau semnalelor) dau posibilitatea unor atribuiri exacte de structură pentru aldehide, cetone (alifatice sau aromatice), compuşi carbonilici α,β-nesaturaţi dar şi pentru acizii carboxilici şi derivaţii funcţionali ai acestora în a căror grupă funcţională este conţinut şi c.
În spectrele IR vibraţia de întindere $\nu_{C=O}$ dă naştere unei benzi foarte intense, caracteristice, în domeniul 1650—1850 cm^{-1}. Poziţia exactă a benzii în acest domeniu depinde de constanta de forţă a legăturii C=O, la rîndul ei dependentă

de efecte electronice (*I*, *E*), de cimp şi sterice. Astfel, de exemplu grupele alchil, cu efect inductiv respingător de electroni, favorizează structura dipolară a c.; ordinul de legătură fiind redus, constanta de forţă scade şi odată cu ea frecvenţa vibraţiei $\nu_{C=O}$:



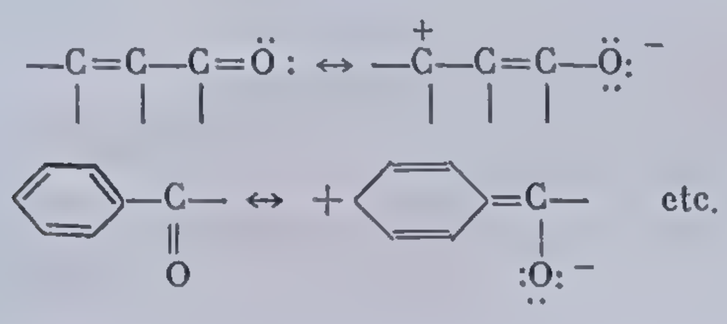
1750 1745 1718 cm^{-1}

Grupele atrăgătoare de electroni (— *I*) dau un efect contrar:



1780 1770—1790 1827 cm^{-1}

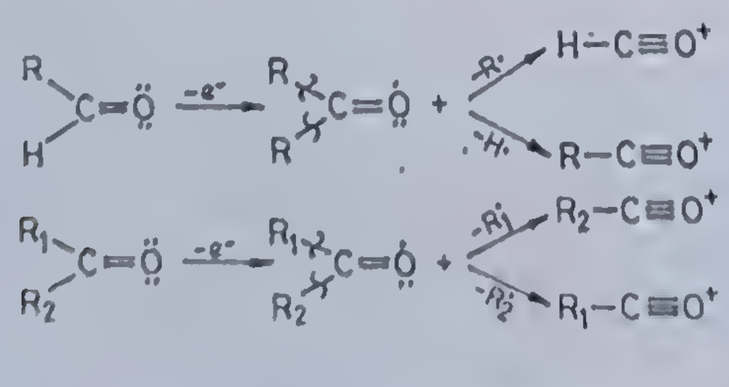
La compuşii α, β-nesaturaţi sau aromatici predomină efectele de conjugare care conduc la scăderea frecvenţei vibraţiei $\nu_{C=O}$:



$CH_2=CH-CH=O$ $C_6H_5-CH=O$ $C_6H_5-C(=O)-C_6H_5$

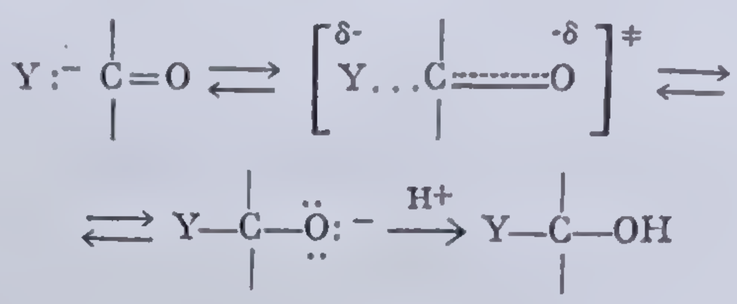
1723 1705 1664 cm^{-1}

În spectrele UV grupa c. prezintă două benzi: una la aproximativ 185 nm ($\varepsilon \approx 10\,000$), datorită tranziţiei $\pi \rightarrow \pi^*$, şi cealaltă la 275 nm ($\varepsilon \approx 15$) datorită tranziţiei $n \rightarrow \pi^+$. Implicarea grupei c. în sisteme conjugate duce la spectre UV caracteristice (tranziţii $\pi \rightarrow \pi^*$) în care se manifestă un efect batocrom important. Mărimea acestuia permite deducţii structurale şi stereochimice foarte utile. În spectrele ^{13}C—RMN grupa c. prezintă semnale la valori tipice ale deplasării chimice: aldehide la $\delta \sim 200$ ppm, cetone la $\delta \sim 195$—220 ppm. Caracteristice sînt de asemenea valorile deplasării chimice pentru atomii de carbon de care este legată gruparea carbonil: alifatici, $\delta \sim 30$—70 ppm; aromatici, $\delta \sim 120$—150 ppm. Vecinătatea grupei c. influenţează caracteristic, prin efecte electronice şi de anizotropie magnetică, deplasarea chimică a protonilor învecinaţi. În spectrele ^1H—RMN semnalul unui proton direct legat de c. apare la $\delta = 9$—10 ppm, iar al protonilor din poziţii α faţă de c., la $\delta = 2{,}0$—2,5 ppm. În spectrele de masă compuşii cu funcţiuni c. prezintă un semnal mediu intens pentru ionul molecular, iar fragmentările caracteristice sînt $M-1$ şi $M-20$ (la aldehide); $M-R_1$, $M-R_2$ (la cetone $R_1R_2C=O$); $M-17$ şi $M-45$ (la acizi) etc.



Reactivitate. Polarizarea grupei c. prin efectul de deplasare permanent *E*, discutat mai sus conferă sistemului o afinitate pentru reactanţi nucleofili (atomul de carbon) şi electrofili (atomul de oxigen). Adiţiile la grupa c. sînt adiţii nucleofile, deoarece în toate cazurile etapa determinantă de viteză este formarea legăturii între atomul de carbon şi reactantul nucleofil, $Y:^-$ (bază Brønsted sau Lewis). Există două mecanisme distincte pentru adiţia nucleofilă a unui reactiv H—Y la grupa c. care se deosebesc între ele prin ordinea în care are loc adiţia celor două componente $Y:^-$ şi H^+.

a) Atacul nucleofilului urmat de protonare:

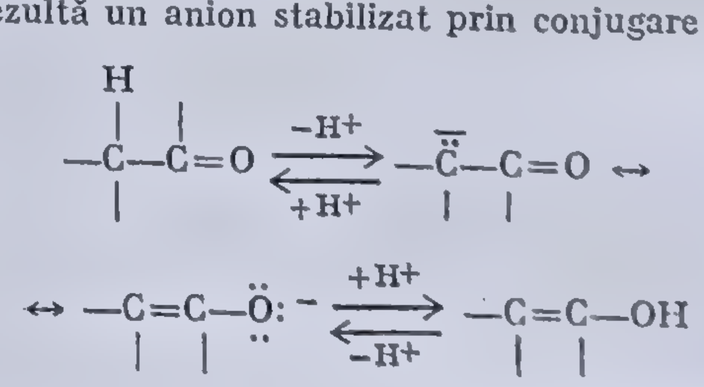


conform acestui mecanism se produc adiţia nucleofililor ionici, HO^-, RO^-, NC^-, carbanioni, $H:^-$.

b) Protonare urmată de atac nucleofil. După acest mecanism are loc adiţia reactanţilor acizi (HX, RCOOH), precum şi a nucleofililor slabi (H_2O, ROH, NH_3) în cataliză acidă. Bazicitatea oxigenului din grupa c., substanţial mărită de efectul de deplasare, poate fi dedusă cantitativ din valoarea pK_a a acidului conjugat. Aceasta este de — 7 (comparativ cu — 1,7 pentru ionul de hidroniu).

Din punct de vedere al reactivităţii diferitelor categorii de compuşi carbonilici se ştie că, în general, aldehidele sînt mai reactive decît cetonele, iar compuşii alifatici mai reactivi decît cei aromatici. Explicaţia constă în faptul că grupele alchil, respingătoare de electroni, măresc densitatea de electroni la atomul de carbon din c., micşorînd tendinţa acestuia de a accepta reactantul nucleofil; starea de tranziţie este defavorizată şi viteza de reacţie scade. Efectul este mai pronunţat în sisteme capabile de conjugare dar se inversează în compuşi cu substituenţi atrăgători de electroni (vezi mai înainte, spectre IR).

Un alt efect al grupei c., cu consecinţe importante asupra reactivităţii, îl constituie acidifierea protonilor din poziţia α, datorată faptului că, prin cedarea protonului din această poziţie, rezultă un anion stabilizat prin conjugare:



Aceasta face ca valoarea pK_a pentru aceşti protoni să fie aproximativ 19, mult mai acizi decît alcanii (pK_a 40) şi chiar decît acetilenele (pK_a 25). Reprotonarea anionului se poate face şi la oxigen, conducînd la forma tautomeră, enolică. V. şi *Aldehide*, *Carboxil*, *Cetone*.

CARBONILARE, termen introdus în chimia organică de Reppe pentru a defini acele reacţii ale compuşilor organici cu monoxidul de carbon prin care se introduce în moleculă grupe carbonil. Asemenea reacţii sînt catalizate în general de carbonili sau hidrocarbonili ai metalelor tranziţionale, în special nichel, cobalt sau fier. Prin c. se formează acizi sau derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici. Procedeul se aplică la alchine, alchene, alcooli sau eteri. (Reacţia alchenelor cu monoxid de carbon şi hidrogen din care rezultă aldehide se numeşte reacţie de *hidroformilare*.) Prin c. alchinelor în prezenţă de compuşi cu hidrogen activ se formează acizi α, β-nesaturaţi sau derivaţi funcţionali ai acizilor respectivi:

$$RC\equiv CH + CO + H_2O \rightarrow RCH=CH-CO_2H$$

$$RC\equiv CH + CO + R'OH \rightarrow RCH=CH-CO_2R'$$

$$RC{\equiv}CH + CO + R'SH \rightarrow RCH{=}CH{-}COSR'$$

$$RC{\equiv}CH + CO + NHR'_2 \rightarrow RCH{=}CH{-}CONR'_2$$

$$RC{\equiv}CH + CO + R'CO_2H \rightarrow RCH{=}CH{-}CO{-}O{-}OCR'$$

Acetilena reacționează cu monoxid de carbon și apă în prezență de nicheltetracarbonil și formează acid acrilic. Schimbînd compusul cu hidrogen activ se obțin esteri sau tioesteri acrilici, acrilamide etc. La **c.** alchinelor în soluție apoasă sau alcoolică în prezența pentacarbonilului de fier se formează, pe lîngă acidul sau esterul acrilic respectiv, și 20—30% *p*-benzochinone și hidrochinoli. Alchenele formează prin **c.** acizii carboxilici saturați sau derivații funcționali corespunzători:

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2O \rightarrow RCH_2CH_2CO_2H$$

$$RCH{=}CH_2 + CO + R'OH \rightarrow RCH_2CH_2CO_2R'$$

$$RCH{=}CH_2 + CO + R'SH \rightarrow RCH_2CH_2COSR'$$

$$RCH{=}CH_2 + CO + NHR'_2 \rightarrow RCH_2CH_2CONR'_2$$

$$RCH{=}CH_2 + CO + R'CO_2H \rightarrow RCH_2CH_2CO{-}O{-}OCR'$$

Reacția se poate efectua și cu compuși care generează monoxid de carbon în condițiile de reacție, ca formiați sau formamide:

$$H_2C{=}CH_2 + HCO_2R \rightarrow CH_3CH_2CO_2R$$

$$H_2C{=}CH_2 + HCONH_2 \rightarrow CH_3CH_2CONH_2$$

Alchenele terminale superioare conduc la un amestec de acizi liniari și ramificați (α-metil derivați), adiția făcîndu-se fără regioselectivitate la ambii atomi de carbon ai dublei legături:

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2O \rightarrow RCH_2CH_2CO_2H + RCH(CH_3)CO_2H$$

Alchenele disubstituite formează de asemenea amestecuri de acizi izomeri. Alchenele tetrasubstituite nu reacționează în condițiile date. Comparativ cu alchinele, alchenele reacționează mai greu, impunînd utilizarea unor temperaturi mai ridicate (cca 260...275°C) și presiuni mai mari de monoxid de carbon (100—200 atm), realizîndu-se însă conversii mari (peste 90%). **C.** alchenelor în prezența alcoolilor cu formare de esteri se poate conduce la temperaturi mai scăzute (sub 100°C) dacă se folosesc drept catalizatori halogenuri complexe de paladiu $(Ph_3P)_2PdCl_2$. Totodată, randamentele sînt mult mai mari deoarece, lucrînd în condiții mai blînde, nu se mai produc reacțiile secundare de polimerizare, izomerizare etc. Astfel, stirenul cu alcool etilic și monoxid de carbon se transformă în β-fenilpropionat de etil cu randamente de 95%. În reacția etenei cu monoxid de carbon la 150°C în prezența unor catalizatori de cianuri complexe de nichel se formează un amestec de cetone, poli-γ-cetone și poli-γ-cetoacizi, compoziția amestecului fiind dependentă de raportul molar CO : C_2H_4. În exces de etenă se formează preferențial policetone, pe cînd în exces de monoxid de carbon rezultă în special acid γ-propionilpropionic. Dacă reacția se face în prezență de carbonați alcalini, produsul principal este dietil cetona.

C. alchenelor catalizată de hidrocarbonili de fier conduce la alcooli sau amine dacă se lucrează în soluție apoasă sau, respectiv, în prezență de amoniac sau amine:

$$H_2C{=}CH_2 + 3\,CO + 2\,H_2O \xrightarrow[100°C,\ 100-200\ atm]{H_2Fe(CO)_4} CH_3CH_2CH_2OH + 2\,CO_2$$

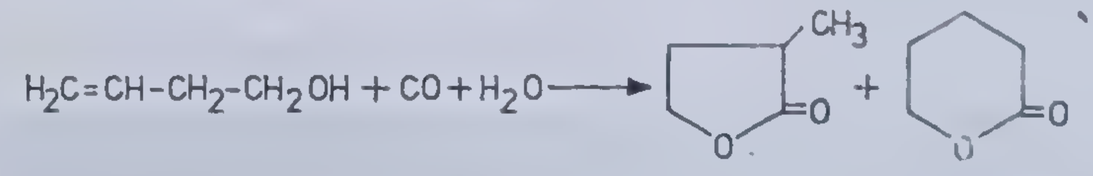
$$H_2C{=}CH_2 + 3\,CO + H_2O + NH_3 \xrightarrow[60°C,\ 120-200\ atm]{H_2Fe(CO)_4} CH_3CH_2CH_2NH_2 + 2\,CO_2$$

Alchenele terminale formează alchilimidazoli prin reacția cu monoxid de carbon și amoniac, în soluție apoasă concentrată, în prezență de hidrocarbonil de rodiu.

Dienele conjugate, în condițiile de **c.**, suferă în prima etapă o ciclodimerizare, urmată apoi de mono- sau bisadiția monoxidului de carbon. Butadiena formează în prima etapă 4-vinilciclohexenă, care apoi conduce la un amestec complex de acizi izomeri alicielici. Acizii nesaturați conduc prin **c.** la acizi dicarboxilici. Acidul acrilic, la 150°C și 200 atm, cu monoxid de carbon în prezență de cianură complexă de nichel formează acid succinic

$$H_2C{=}CH{-}CO_2H + CO + H_2O \xrightarrow{K_2[Ni(CN)_4]} HO_2C{-}CH_2CH_2{-}CO_2H$$

Alcoolii nesaturați formează prin **c.** lactonele respective, rezultînd însă de multe ori amestecuri de izomeri:



Alcoolii și eterii se carbonilează la temperaturi de 250—290°C și presiuni de 100—300 atm, în prezență de halogenuri de nichel:

$$ROH + CO \rightarrow RCO_2H$$

$$ROR' + CO \rightarrow RCO_2R'$$

$$ROR' + 2\,CO + H_2O \rightarrow RCO_2H + R'CO_2H$$

$$+ 2\,CO + H_2O \xrightarrow[25-270°C,\ 200\ atm]{NiI_2} HO_2C{-}(CH_2)_4{-}CO_2H$$

$$HO(CH_2)_n{-}OH + 2\,CO \rightarrow HO_2C{-}(CH_2)_n{-}CO_2H$$

În aceste reacții, monoxidul de carbon se atașează întotdeauna la carbonul care poartă grupa hidroxil și de aceea se obțin produși unitari.

Sinteza acidului formic prin **c.** hidroxizilor alcalini sau alcalino-pămîntoși a fost realizată de Berthelot în 1855:

$$CO + NaOH \xrightarrow[15\ atm]{200\ °C} HCO_2Na \xrightarrow{H_2SO_4} HCO_2H$$

În același mod reacționează și alcoxizii alcalini inferiori (metoxid, etoxid, propoxid):

$$CH_3ONa + CO \rightarrow CH_3CO_2Na$$

C. alchenelor și alcoolilor se poate realiza și în prezență de catalizatori acizi (H_3SO_4, H_3PO_4, $ZnCl_2$), însă în condiții mult mai energice, procesul fiind însoțit de producerea unor reacții secundare de izomerizare, transpoziție etc.

Fabricarea acidului acetic se realizează actualmente industrial, din cărbune, prin următoarele etape:

$$C \xrightarrow{+1/2O_2} CO \xrightarrow{+2H_2} CH_3OH \xrightarrow[NiI_2,\ 280°C,\ 300\ atm]{+CO} CH_3COOH$$

Acest procedeu tinde să înlocuiască vechile sinteze pe bază de gaze naturale (metan → acetilenă → acetaldehidă → acid acetic) sau de țiței (etena obținută prin piroliză este transformată în prezență de oxigen și $PdCl_2$ în acetaldehidă, apoi acid acetic). Avantajele procedeului bazat pe **c.** metanolului constau în faptul că folosește ca materie primă cărbunele atît pentru obținerea monoxidului de carbon, cît și a hidrogenului; resursele carbonifere sînt mult mai bogate decît cele de metan sau țiței.

C. metanolului la acid acetic se poate realiza atît în catalizã omogenă, cît şi heterogenă. Iniţial, procedeul industrial de sinteză a acidului acetic utiliza catalizatori de cobalt, dar în prezent sistemul catalitic a fost înlocuit cu rodiu care manifestă o activitate catalitică atît de marcată şi posibilităţi de recuperare satisfăcătoare încît costul catalizatorului se amortizează.

C. acetatului de metil se face în mod similar cu aceea a metanolului permiţînd obţinerea de anhidridă acetică.

Prin c. toluenului, catalizată de complexul $HF.BF_3$, urmată de oxidarea în soluţie apoasă de bromură de sodiu, se obţine acid tereftalic cu conversii ridicate şi selectivităţi de 97% în izomer para.

În ultimii ani s-au elaborat procedee de c. oxidativă. Un asemenea procedeu a fost aplicat la c. *n*-butanolului ca etapă intermediară pentru obţinerea etilenglicolului:

$$2\,C_4H_9OH + 2\,CO + 1/2\,O_2 \xrightarrow[-H_2O]{} H_9C_4OOC{-}COOC_4H_9 \xrightarrow{H_2} \rightarrow HOCH_2{-}CH_2OH + 2\,C_4H_9OH$$

Reacţia de c. decurge în fază lichidă la 90°C şi 100 atm, în prezenţă de paladiu şi cu azotit de butil drept cocatalizator. O altă variantă este c. în fază de vapori a azotitului de metil, pe catalizator de Pd/C, la cca 110°C, în care rezultă oxalat de dimetil care este redus la etilenglicol:

$$2\,CO + 2\,CH_3ONO \rightarrow CH_3OOC{-}COOCH_3 + 2\,NO$$

$$CH_3OOC{-}COOCH_3 + 4\,H_2 \rightarrow 2\,CH_3OH + HOCH_2{-}CH_2OH$$

Oxidul de azot este retransformat în azotit de metil conform reacţiei:

$$2\,NO + 1/2\,O_2 + 2\,CH_3OH \rightarrow 2\,CH_3ONO + H_2O$$

În condiţiile crizei mondiale de energie şi de materii prime s-a produs o reorientare a cercetărilor spre alte surse de materii prime care să substituie petrolul şi gazele naturale devenite deficitare. Principalele preocupări vizează revaluarea combustibililor solizi fosili, cum sînt cărbunii, prevăzîndu-se chiar substituirea petrochimiei cu carbochimia. Un loc central îl ocupă oxidul de carbon sau amestecurile de oxid de carbon şi hidrogen rezultate prin gazificarea cărbunilor. Astfel, diversificarea cercetărilor fundamentale şi aplicative în acest domeniu a creat un nou domeniu specific şi de mare perspectivă, „chimia C_1". În cadrul acestui domeniu de studiu, procedeul de c. prezintă o deosebită importanţă pentru dezvoltarea în continuare a industriei chimice organice de bază.

Bibl.: Falbe, H. J. (ed.), *New Synthesis with Carbon Monoxide*, Springer Verlag, Berlin, 1980.

CARBONILI METALICI, combinaţii ale metalelor tranziţionale cu monoxid de carbon coordinat ca ligand. Cei mai simpli sînt **c.m.** binari, care conţin numai metal şi monoxid de carbon, dar se cunosc şi compuşi ce conţin un al treilea component, de exemplu hidrogen (hidruri metal-carbonilice), halogen (halogenuri metal-carbonilice) sau alţi liganzi coordinaţi (amine, fosfine, arsine, stibine etc.). **C.m.** binari pot fi compuşi mononucleari, $M(CO)$ ($n = 4$—6), sau polinucleari, $Mm(CO)\,n$ ($m = 2, 3, \ldots$).

Primul **c.m.**, pentacarbonilul de fier, $Fe(CO)_5$, a fost preparat simultan şi independent, în 1890, de L. Mond (Anglia) şi M. Berthelot (Franţa). A urmat apoi sinteza carbonililor de cobalt (1910), molibden (1910), crom (1926), wolfram (1928), ruteniu (1936) şi iridiu (1940). Chimia **c.m.** a fost dominată, înainte de 1945, de cercetările lui W. Hieber şi colaboratorilor săi (Germania), constituind apoi obiect de cercetare intensă în multe ţări. **C.m.** stabili formează metalele tranziţionale din grupele VI—VIII (cu excepţia paladiului). **C.m.** cunoscuţi în prezent sînt redaţi în tabelul 1. Se cunosc şi carbonili hetero-

Tabelul 1

Carbonilii metalici binari

IV*B*	V*B*	VI*B*	VII*B*		VIII*B*		I*B*
$Ti(CO)_6^*$ $Ti_2(CO)_y^*$	$V(CO)_6$ $V(CO)_n^*$ $n=1-5$ $V_2(CO)_{10}$ $V_2(CO)_{12}{}^*$	$Cr(CO)_6$ $Cr(CO)_n^*$ $n=3-5$	$Mn_2(CO)_{10}$ $Mn_4(CO)_{16}$ $Mn(CO)_5^*$	$Fe(CO)_5$ $Fe_6(CO)_9$ $Fe_3(CO)_{12}$	$Co_2(CO)_8$ $Co_4(CO)_{12}$ $Co_6(CO)_{16}$ $Co(CO)_n^*$ $n=1-4$ $Co_2(CO)_7{}^*$	$Ni(CO)_4$ $Ni(CO)_n^*$ $n=1-3$	$Cu(CO)_3{}^*$ $Cu_2(CO)_6{}^*$
		$Mo(CO)_6$ $Mo(CO)_n^*$ $n=3-5$	$Tc_2(CO)_{10}$	$Ru(CO)_5$ $Ru_2(CO)_9$ $Ru_3(CO)_{12}$	$Rh_2(CO)_8$ $Rh_4(CO)_{12}$ $Rh_6(CO)_{16}$ $Rh(CO)_4{}^*$	$Pd(CO)_n^*$ $n=1-4$	$Ag(CO)_n^*$ $n=1-3$ $Ag_2(CO)_6$
	$Ta(CO)_n^*$ $n=1-6$	$W(CO)_6$ $W(CO)_n^*$ $n=3-5$	$Re_2(CO)_{10}$	$Os(CO)_5$ $Os_2(CO)_9$ $Os_3(CO)_{12}$ $Os_4(CO)_{13}$ $Os_5(CO)_{16}$ $Os_6(CO)_{18}$ $Os_7(CO)_{21}$ $Os_8(CO)_{23}$	$Ir_2(CO)_8$ $Ir_4(CO)_{12}$	$[Pt(CO)_2]_n$ $Pt(CO)_n^*$ $n=1-4$	$Au(CO)_n^*$ $n=1-2$

* Compuşii marcaţi cu asterisc au fost obţinuţi prin metode criochimice, la temperaturi foarte joase, şi nu pot fi izolaţi în condiţii obişnuite.

bimetalici (derivați polinucleari care conțin două metale diferite); câteva exemple sînt prezentate în tabelul 2. Existența acestor c.m. demonstrează posibilitatea substituirii reciproce a metalelor tranziționale în scheletul molecular polinuclear.

Tabelul 2

Carbonilii heterobimetalici (heteronucleari)

Tip	Exemple		
Binucleari	$MnRe(CO)_9$	$MnCo(CO)^2$	$ReCo(CO)_9$
Trinucleari	$Mn_2Fe(CO)_{14}$ $Re_2Fe(CO)_{14}$	$Mn_2Ru(CO)_{14}$ $Re_2Os(CO)_{14}$	$FeRu_2(CO)_{12}$ $Ru_2Os(CO)_{12}$
Tetranucleari	$Co_2Rh_2(CO)_{12}$	$Co_3Rh(CO)_{12}$	$Rh_3Ir(CO)_{12}$
Hexanucleari	$Fe_4Re_2(CO)_{24}$	$Co_2Rh_4(CO)_{12}$	

Structură. Monoxidul de carbon poate funcționa ca ligand în c.m. în mai multe moduri: ca grupare terminală M—CO, legat de un singur atom de metal (fig. 1, *a*); ca punte simetrică între doi atomi metalici M—CO—M (punte bimetalică) (fig. 1, *b*); ca punte simetrică trimetalică, legat simultan de trei atomi de metal, pe fața triunghiulară a unui schelet polinuclear (fig. 1, *c*). Există și modalități asimetrice de legare a monoxidului de carbon (fig. 1, *d-f*).

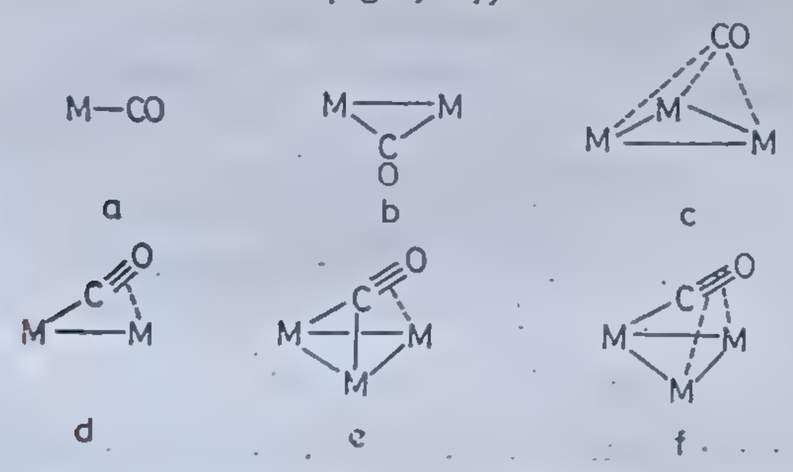


Fig. 1. Modalități de coordinare a monoxidului de carbon în carbonili metalici.

Legarea moleculei CO de metal se realizează prin donarea unei perechi de electroni, dintr-un orbital molecular σ de legătură de la monoxidul de carbon, într-un orbital vacant al metalului (donare directă) și prin donarea unei alte perechi de electroni dintr-un orbital *d* al metalului în orbitalul molecular de antilegătură al monoxidului de carbon (donare inversă) (fig. 2).

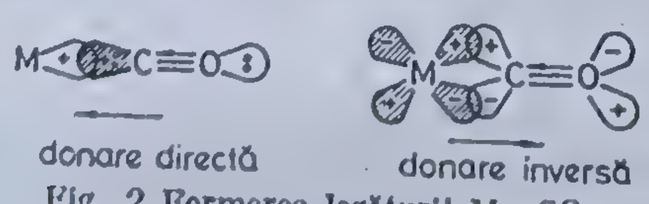
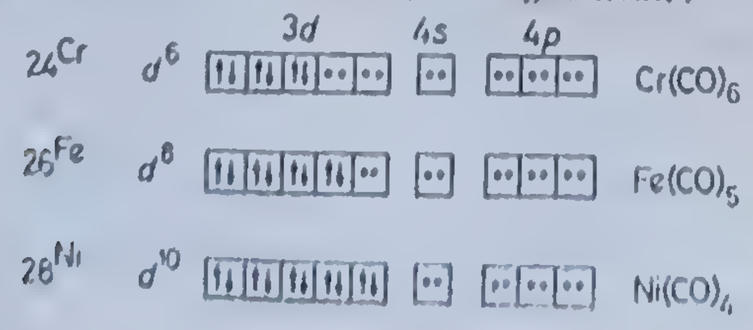


Fig. 2 Formarea legăturii M—CO.

Compoziția c.m. mononucleari este ușor de înțeles dacă se admite că moleculele de monoxid de carbon completează configurația electronică a metalului, prin donare de perechi de electroni, pînă la configurația de gaz nobil:



În c.m. polinucleari se completează, de asemenea, structura electronică a metalului pînă la configurația de gaz nobil, cu participarea legăturilor metal-metal, într-un mod mai complex. Geometria moleculară a c.m. mononucleari este determinată de hibridizarea orbitalilor metalului care se ocupă cu perechile de electroni primite de la monoxidul de carbon: $Ni(CO)_4$ sp^3(tetraedru), $Fe(CO)_5$ dsp^3(bipiramidă trigonală) și $Cr(CO)_6$ d^2sp^3(octaedru).
Structurile sînt prezentate în fig. 3.

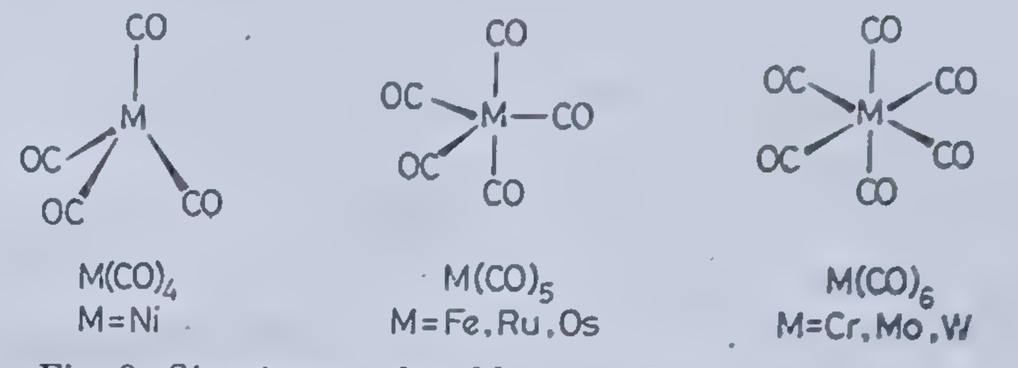


Fig. 3. Structura carbonililor metalici mononucleari.

Carbonilii binucleari se formează cu metale care au numărul atomic *Z* impar. Fragmentele $Mn(CO)_5$ și $Co(CO)_4$ au 35 electroni (cu un electron impar) și, prin formarea unei legături covalente metal-metal, realizează configurație de gaz nobil. Fierul, deși are Z par, poate forma și un carbonil binuclear. În compușii polinucleari sînt, de asemenea, prezente legături metal-metal, formîndu-se clusteri (v. *Compuși clusteri*). Structura c.m. bi- și polinucleari este redată în fig. 4. Se

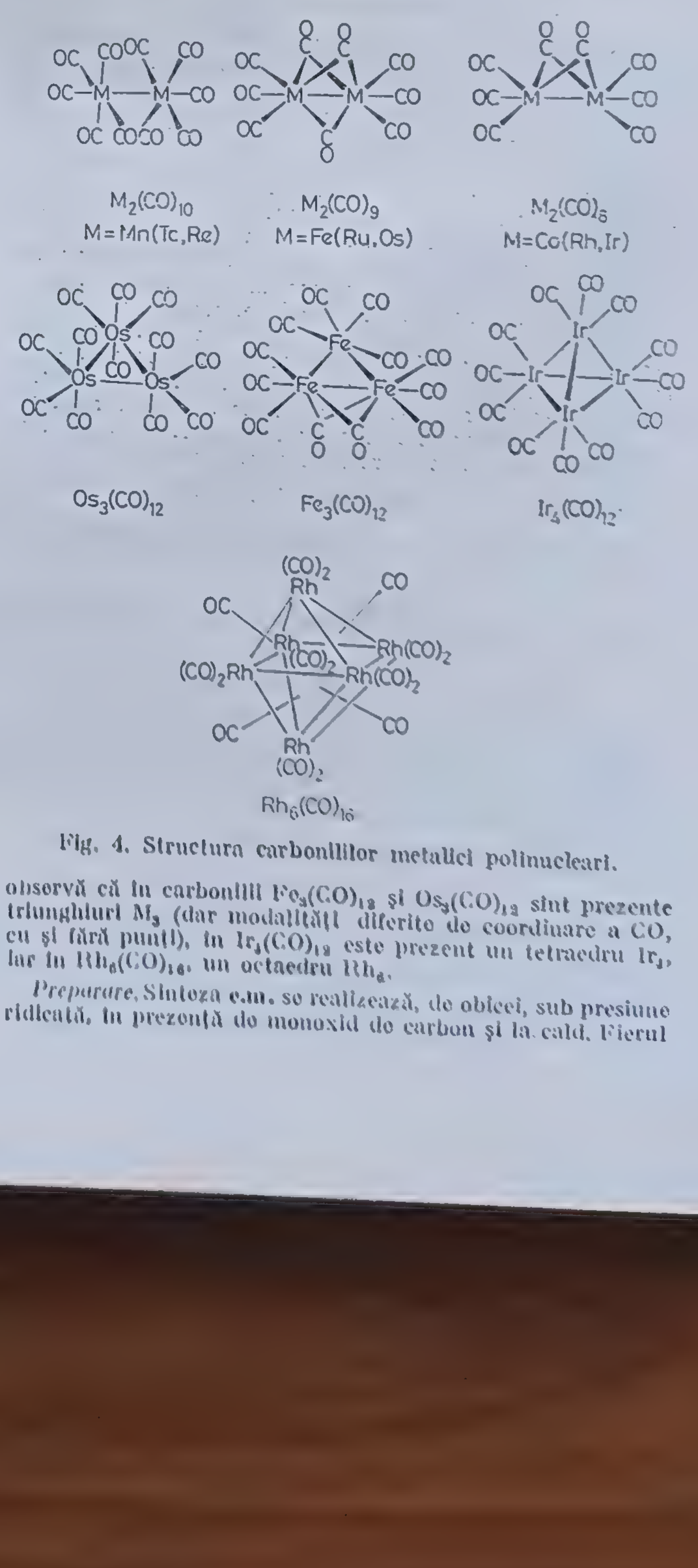


Fig. 4. Structura carbonililor metalici polinucleari.

observă că în carbonilii $Fe_3(CO)_{12}$ și $Os_3(CO)_{12}$ sînt prezente triunghiuri M_3 (dar modalitățile diferite de coordinare a CO, cu și fără punți), în $Ir_4(CO)_{12}$ este prezent un tetraedru Ir_4, iar în $Rh_6(CO)_{16}$, un octaedru Rh_6.

Preparare. Sinteza c.m. se realizează, de obicei, sub presiune ridicată, în prezență de monoxid de carbon și la cald. Fierul

Tabelul 3

Metode de preparare a carbonililor metalici

Carbonil metalic	Reactanţi iniţiali	Condiţii de reacţie	Solvent
$V(CO)_6$	VCl_3, CO, Na	200 at, 160°C	diglim
$Cr(CO)_6$	$CrCl_3$, CO, $AlCl_3$	300—350 at, 140°C	benzen
	$CrCl_3$, CO, Na	55 at, 20°C	diglim
	$CrCl_3$, CO, $Al(C_2H_3)_3$	30—50 at, 120...130°C	eter
	Cr(acetilacetonat), CO, Mg, Zn	100—300 at, 170°C	piridină
$Mo(CO)_6$	$MoCl_5$, Na, CO	30—50 at, 120...130°C	diglim
$W(CO)_6$	WCl_6, CO, H_2	70°C	THF
$Mn_2(CO)_{10}$	$MnCl_2$, Na, benzofenonă, CO	35 at, încălzire	
	$Mn(CH_3COO)$, $Al_2(C_2H_5)_3$, CO	200 at, 100°C	
$Re_2(CO)_{10}$	Re_2O_2, CO	400 at, 200°C	
$Fe(CO)_5$	Fe redus, CO, S catalizator	200 at, 200°C	
$Fe_2(CO)_9$	$Fe_2(CO)_9$, iradiere UV		
$Fe_3(CO)_{12}$	$Fe(CO)_5 + N(C_2H_5)_3$ apoi HCl		
$Co_2(CO)_8$	$CoCO_3$, H_2, CO	240 at, 150...160°C	
$Rh_6(CO)_{16}$	$Rh_2(CH_3COO)_4$, CO, HCl	pres.at., 50°C	propanol
$Ni(CO)_4$	Ni redus, CO	presiune, încălzire	

şi nichelul fin divizate reacţionează direct cu monoxidul de carbon, formînd **c.m.** De obicei însă, **c.m.** se prepară plecînd de la săruri ale metalelor tranziţionale; pentru a aduce metalul în starea de oxidare zero, prezentă în **c.m.**, este necesară prezenţa unui reducător (metal activ ca Na, Mg, Zn, alchili de aluminiu, hidrogen sau chiar monoxidul de carbon). În ultimii ani s-au elaborat metode criochimice de sinteză, care permit izolarea unor **c.m.** nestabili. În aceste preparări metalul se evaporă prin încălzire în vid, iar atomii liberi ai acestuia se condensează pe un perete răcit la temperatura azotului sau heliului lichid, în prezenţa monoxidului de carbon. Metoda a permis studierea unor **c.m.** neizolabili, ca $Ti(CO)_6$, $V(CO)_n$ ($n = 1—5$), $Cu(CO)_n$ ($n = 1—3$) etc. Metodele de preparare a principalilor **c.m.** stabili sînt prezentate în tabelul 3. Principalii **c.m.** se fabrică la scară industrială şi sînt utilizaţi la obţinerea pulberilor metalice şi drept catalizatori. **C.m.** heteronucleari se prepară prin reacţii de cuplare a halogenurilor cu sărurile anionilor metal carbonilici

$$Mn(CO)_5Br + Na[Co(CO)_4] \rightarrow MnCo(CO)_9 + NaBr$$

sau prin condensarea **c.m.** monometalici, prin încălzire sau iradiere ultravioletă:

$$5\,Fe(CO)_5 + Ru_2(CO)_{12} \xrightarrow{110°C} Fe_2Ru(CO)_{12} + FeRu_2(CO)_3 + 3CO$$

$$Mn_2(CO)_{10} + Re_2(CO)_{10} \xrightarrow{h\nu} 2\,MnRe(CO)_{10}$$

Proprietăţi fizice şi chimice. **C.m.** sînt substanţe volatile, cristaline; carbonilii de fier şi nichel, $Fe(CO)_5$ şi $Ni(CO)_4$, sînt lichizi. Sînt solubili în solvenţi organici şi extrem de toxici (mai ales cei lichizi, prin vaporii lor). Reacţiile chimice ale **c.m.** pot fi clasificate în:

— reducere la anioni metal-carbonilici:

$$Co_2(CO)_8 + 2\,Na \rightarrow 2\,Na[Co(CO)_4]$$

$$Mn_2(CO)_{10} + 2\,Na \rightarrow 2\,Na[Mn(CO)_5]$$

— scindare cu halogeni, cu formarea de halogenuri metal-carbonilice:

$$Mn_2(CO)_{10} + X_2 \rightarrow Mn(CO)_5X$$

— substituirea monoxidului de carbon coordinat, prin reacţie cu: amine, fosfine, arsine, stibine, tioeteri, anioni etc.:

$$Ni(CO)_4 + 2\,PR_3 \rightarrow Ni(CO)_2(PR_3)_2$$

$$Cr(CO)_6 + NR_4^+Cl^- \rightarrow NR_4^+[Cr(CO)_5Cl]^- + CO$$

sau cu molecule organice nesaturate sau aromatice:

$$Fe(CO)_5 + H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow C_4H_6Fe(CO)_3 + 2\,CO$$

$$Cr(CO)_6 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_6Cr(CO)_3 + 3\,CO$$

— disproporţionare, cu formare de anioni şi cationi metal-carbonilici:

$$Co_2(CO)_8 + py \rightarrow [Co(CO)_3py]^+[Co(CO)_4]^-$$

— policondensare termică sau fotochimică, cu formare de carbonili polinucleari:

$$2\,Fe(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} Fe_2(CO)_9 + CO$$

Anioni metal-carbonilici. În afară de **c.m.** neutri se cunosc şi anioni metal-carbonilici, mono- şi polinucleari. Formarea lor se datorează tendinţei de completare a configuraţiei de gaz nobil prin acceptarea unui electron de **c.m.** cu număr impar de electroni:

$$Mn(CO)_5 + e^- \rightarrow [Mn(CO)_5]^-$$

$$Co(CO)_5 + e^- \rightarrow [Co(CO)_4]^-$$

sau prin înlocuirea unei molecule (sau chiar 2—3) de monoxid de carbon printr-o pereche de electroni, rezultînd anioni izoelectronici cu **c.m.** neutri:

$[Cr(CO)_5]^{2-}$, $[Cr(CO)_4]^{4-}$ izoelectronici cu $Cr(CO)_6$

$[Mn(CO)_5]^-$, $[Mn(CO)_4]^{3-}$ izoelectronici cu $Fe(CO)_5$.

Anionii polinucleari se formează uneori în procese de reducere a **c.m.** cu metale alcaline, însoţite de procese de condensare, de exemplu:

$$2\,Cr(CO)_6 \xrightarrow{Na/NH_3\ lic.} [Cr_2(CO)_{10}]^{2-} + 2\,CO$$

$$2\,Ni(CO)_4 \xrightarrow{Na/NH_3\ lic.} [Ni_2(CO)_6]^{2-} + 2\,CO$$

$$3\,Ni(CO)_4 \xrightarrow[THF]{Li/Hg} [Ni_3(CO)_6]^{2-} + 4\,CO$$

sau prin reacții cu alcalii:

$$Fe(CO)_5 + 4\,OH^- \rightarrow [Fe(CO)_4]^{2-} + 2\,H_2O + CO_3^{2-}$$

$$Fe_2(CO)_9 + 4\,OH^- \rightarrow [Fe_2(CO)_8]^{2-} + 2\,H_2O + CO_3^{2-}$$

$$Fe_3(CO)_{12} + 4\,OH^- \rightarrow [Fe_3(CO)_{11}]^{2-} + 2\,H_2O + CO_3^{2-}$$

Anionii metal-carbonilici ai metalelor din prima serie de tranziție sînt prezentați în tabelul 4. Se cunosc anioni și pentru metalele din seria a 2-a și a 3-a de tranziție. Se remarcă în special rodiul, care formează un număr mare de anioni mononucleari: $Rh(CO)_4^-$ și $Rh(CO)_3^{3-}$ și polinucleari: $Rh_7(CO)_{16}^{3-}$, $Rh_{12}(CO)_{30}^{2-}$, $Rh_{14}(CO)_{25}^{4-}$, și $Rh_{13}(CO)_{27}^{3-}$. De menționat că platina, pentru care nu se cunoaște un e.m. neutru stabil, formează o serie de anioni $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ cu $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ și 10.

Au fost descriși și anioni heterobimetalici binucleari, de exemplu $CrMn(CO)_{10}^-$, trinucleari, $MnFe_2(CO)_{12}^-$, tetranucleari, $FeCo_3(CO)_{12}^-$, pentanucleari, $Cr_2Ni_3(CO)_{15}^{2-}$, și hexanucleari, $Co_4Ni_2(CO)_{14}^{2-}$.

Cationi metal-carbonilici. Cationii binari $[M(CO)_n]^+$ sînt puțin numeroși; de obicei, se formează cationi metal-carbonilici care conțin și un ligand suplimentar, de exemplu trifenilfosfină (tabelul 5). Cationii se formează prin reacțiile halogenurilor metal-carbonilice cu acizi Lewis puternici:

$$M(CO)_5Cl + AlCl_3 + CO \xrightarrow[300\ at]{100\ ^\circ C} [M(CO)_6]^+[AlCl_4]^-$$

sau prin protonarea unor e.m. neutri la tratarea cu acizi puternici.

Tabelul 4

Anioni metal-carbonilici

$V(CO)_6^-$ $V(CO)_5^{3-}$	$Cr(CO)_5^{2-}$ $Cr(CO)_4^{4-}$ $Cr_2(CO)_{10}^{2-}$ $Cr_3(CO)_{14}^{2-}$	$Mn(CO)_5^-$ $Mn(CO)_4^{3-}$ $Mn_2(CO)_9^{2-}$	$Fe(CO)_4^{2-}$ $Fe_2(CO)_8^{2-}$ $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$ $Fe_4(CO)_{13}^{2-}$	$Co(CO)_4^-$ $Co(CO)_3^{3-}$ $Co_3(CO)_{10}^-$ $Co_6(CO)_{15}^{2-}$ $Co_6(CO)_{14}^{4-}$	$Ni_2(CO)_6^{2-}$ $Ni_3(CO)_8^{2-}$ $Ni_5(CO)_9^{2-}$ $Ni_5(CO)_{12}^{2-}$ $Ni_6(CO)_{18}^{2-}$ $Ni\ (CO)_{18}^{2-}$
$Nb(CO)_6^-$	$Mo(CO)_5^{2-}$ $Mo(CO)_4^{4-}$ $Mo_2(CO)_4^{2-}$ $Mo_3(CO)_{14}^{2-}$	$Tc(CO)_5^-$	$Ru(CO)_4^{2-}$ $Ru_3(CO)_{11}^{2-}$ $Ru_4(CO)_{13}^{2-}$ $Ru_4(CO)_{12}^{4-}$ $Ru_5(CO)_{15}^-$ $Ru_{22}(CO)_{37}^{4-}$	$Rh(CO)_4^-$ $Rh(CO)_3^-$ $Rh_4(CO)_{11}^{2-}$ $Rh_6(CO)_{15}^{2-}$ $Rh_6(CO)_{14}^{4-}$ $Rh_7(CO)_{16}^{3-}$ $Rh_{12}(CO)_{30}^{2-}$ $Rh_{15}(CO)_{25}^{4-}$ $Rh_{15}(CO)_{27}^{3-}$	
$Ta(CO)_6^-$	$W(CO)_5^{2-}$ $W(CO)_4^{4-}$ $W_2(CO)_{10}^{2-}$	$Re(CO)_5^-$ $Re(CO)_4^{3-}$ $Re_2(CO)_9^{2-}$ $Re_4(CO)_{16}^{2-}$	$Os(CO)_4^{2-}$ $Os_3(CO)_{11}^{2-}$ $Os_5(CO)_{15}^{2-}$ $Os_7(CO)_{20}^{2-}$ $Os_6(CO)_{18}^{2-}$	$Ir(CO)_3^{3-}$ $Ir_4(CO)_{10}^-$ $Ir_6(CO)_{15}^{2-}$ $Ir_8(CO)_{22}^{2-}$	$[Pt_3(CO)_6^{2-}]_n$ $n=1-6,10$

Cationi metal-carbonilici, $L = P(C_6H_5)_3$ *Tabelul 5*

VI*B*	VIII			I*B*
$Mn(CO)_6^+$ $LMn(CO)_5$ $L_2Mn(CO)_4^{2+}$	$HFe(CO)_5^+$ $L_2HFe(CO)_3^+$	$Co(CO)_4L^+$ $L_2Co(CO)_3^+$	—	$Cu(CO)^+$ $Cu(CO)_3^+$
$Tc(CO)_6^+$ $L_2Tc(CO)_4^+$	$HRu_3(CO)_{12}^+$		$L_2PdCl(CO)^+$	$Cu(CO)_4^+$ $Ag(CO)_2^+$
$Re(CO)_6^+$ $LRe(CO)_5^+$ $L_2Re(CO)_4^+$	$L_2HOs(CO)_3^+$ $L_2Os(CO)_4^+$ $HOs_3(CO)_{12}^+$	$L_2Ir(CO)_3^+$ $L_2Ir(CO)_2^+$	$L_2PtX(CO)^+$	

Alți derivați anorganici. Alte clase importante de derivați ai **c.m.** sînt hidrurile și halogenurile metal-carbonilice. Hidrurile se obțin uneori direct, de exemplu:

$$Co + 4\,CO + 1/2\,H_2O \xrightarrow{180°C,250\ at} HCo(CO)_4$$

sau prin tratarea cu baze a **c.m.** urmată de acidulare, de exemplu:

$$Ru_3(CO)_{12} \xrightarrow{bază} [Ru_6(CO)_{18}]^{2-} \xrightarrow{H+} [HRu_6(CO)_{18}]^{-} \xrightarrow{H+}$$

$$\longrightarrow H_2Ru_6(CO)_8$$

Au fost obținuți și numeroși anioni hidrido-metal-carbonilici, ca $[HCr(CO)_5]^-$, $[HFe(CO)_4]^-$, $[HCr_2(CO)_{10}]^-$, $[HFe_2(CO)_8]$, $[H_3Re_3(CO)_{10}]^{2-}$, $[H_6Re_4(CO)_{12}]^{2-}$ etc. La fel de numeroase sînt halogenurile metal-carbonilice, neutre sau anionice, care unele au fost citate anterior. Sin. *Metal carbonili.*

Bibl.: Haiduc, I., *Chimia compușilor metalorganici*, Ed. Științifică, București, 1974; Sokolik, R. S., în vol. *Metody Elementoorganiceskoi Himii*, Edit. Nesmeyanov, A.N., Nauka, Moskva, 1975, p. 19; Behrens, H., *J.Organomet.Chim.*, *94*, 139, 1975; Burdett, J. K., *Coord. Chem. Revs.*, *27*, 1, 1978; Calderazzo, F., Ercoli, R., Natta, G., în vol. *Organic Syntheses via Metal Carbonyls* (Edit. I. Wender, P. Pino), Wiley-Interscience, New York, 1978, p. 1; Wagner, F. S., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Edition, J. Wiley, New York, 1978, vol. 4, p. 794; Haiduc, I., Zuckerman, J. J., *Basic Organometallic Chemistry*, W. de Gruyter, Berlin, 1984;

Carbonili polinucleari: Kaesz, H. D., *Chem. Brit.*, *9*, 344 (1973); Chini, P., Longoni, G., Albano, V. G., *Advan. Organomet. Chem.*, *14*, 285 (1976); Chini, P., Heaton, B. T., *Topics Curr. Chem.*, *71*, 1 (1977);
Anioni: King, R. B., *Accounts Chem. Res.*, *3*, 417 (1970); Collman, J. P., *Accounts Chim. Res.*, *8*, 342 (1975); Ellis, J. E., *J. Organomet. Chem.*, *86*, 1 (1975).

CARBONIU v. IONI.

CARBONIZARE v. COCSIFICARE, MANGALIZARE, SEMICARBONIZARE.

CARBORANI, compuși bor-organici, rezultați prin intercalarea carbonului ca heteroatom în scheletul unor borohidruri anionice, $B_nH_n^{2-}$, prin înlocuirea izosteră a B^- cu C. Cei mai frecvenți sînt c. neutri, de formulă generală $C_2B_{n-2}H_n$ care conțin 2 atomi de carbon. În afară de c. cu structuri poliedrice complete (închise), denumiți *closocarborani*, s-au obținut *nidocarborani* (rezultați prin îndepărtarea vîrfului cu cea mai mare conectivitate dintr-un closocarboran) și *arachnocarborani* (rezultați prin îndepărtarea unui atom de pe fața deschisă a unui nidocarboran). Această filiație se poate ilustra prin trecerea de la o bipiramidă pentagonală (structura *closo*) la piramida pentagonală (structura *nido*) și apoi la structura deschisă *arachno*, asemănătoare unei piramide tetragonale, dar avînd baza deschisă (fig. 1).

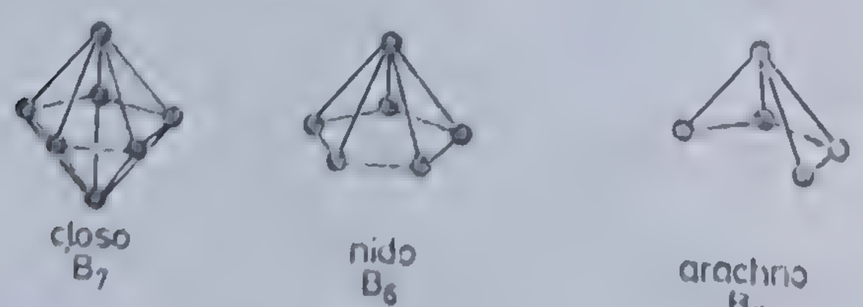


Fig. 1. Relația structurală între structurile *closo*, *nido* și *arachno* pentru un grup de poliedre B_7—B_6—B_5.

În speciile B_7, B_6 și B_5 (care pot sta la baza unor anioni de borohidruri polinucleare), unul sau doi atomi de bor pot fi înlocuiți cu cîte un atom de carbon. Compoziția c. poate fi redată și prin formula generală $[(CH)_a(BH)_pH_q]^{-c}$, structura fiind aceea a unui cluster polinuclear cu $a + p = n$ vîrfuri (ocupate de bor și carbon) și q atomi de hidrogen implicați în legături terminale suplimentare B — H sau în punți B ... H ... B. S-a demonstrat că există o relație între tipul de structură și valoarea sumei $s = a + q + c$; astfel, pentru $s = 2$ se realizează o structură *closo*, pentru $s = 4$, o structură *nido* și pentru $s = 6$, o structură *arachno*. În fig. 2 sînt prezentați

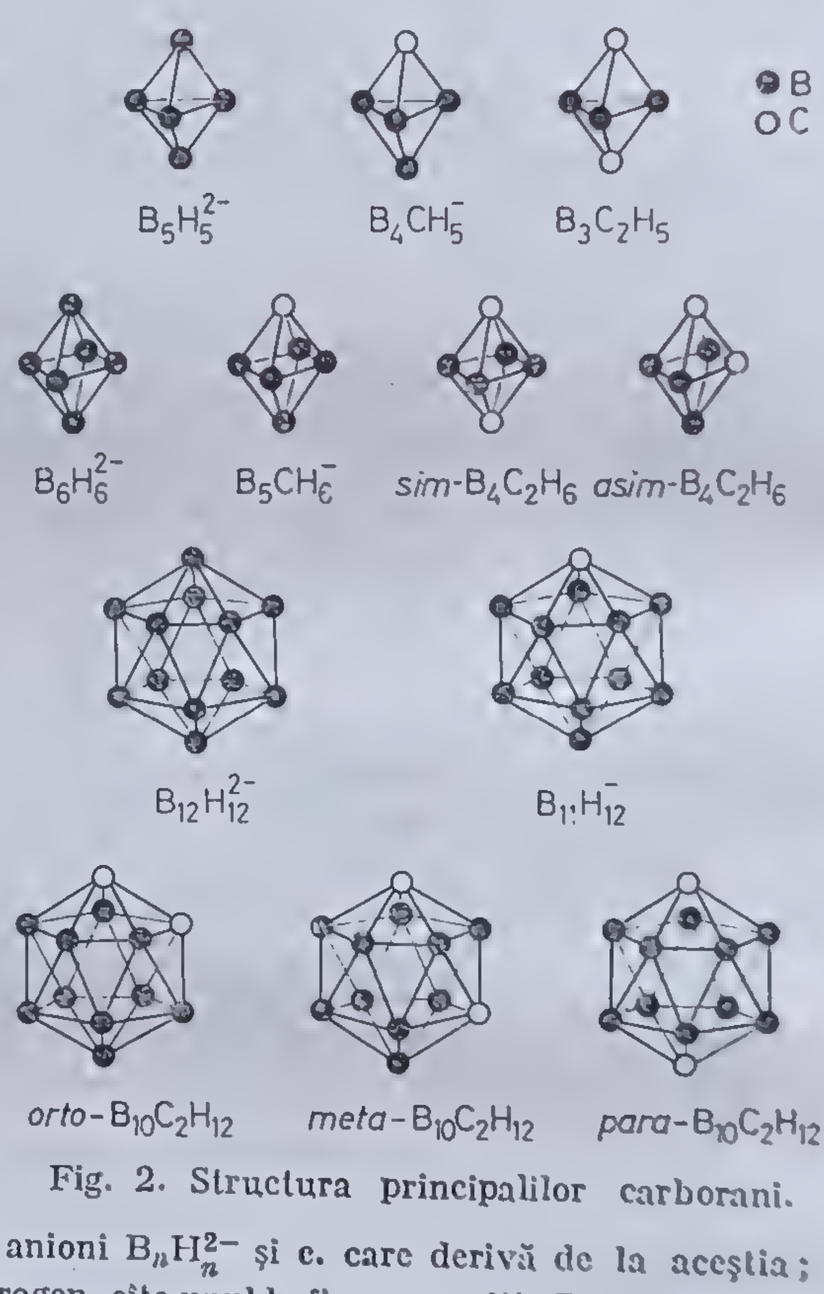


Fig. 2. Structura principalilor carborani.

cîțiva anioni $B_nH_n^{2-}$ și c. care derivă de la aceștia; atomii de hidrogen, cîte unul la fiecare poziție B sau C, au fost omiși. *Closo*carboranii posibili sînt prezentați în tabelul 1.

Tabelul 1

Anioni de borohidruri și carboranii izostructurali, izoelectronici derivați*

Anion $B_nH_n^{2-}$	Carborani	
	tip $[(CH)(BH)_p]^{-1}$	tip $[(CH)_2(BH)_p]$
$*B_5H_5^{2-}$	$*B_4CH_5^-$	$B_3C_2H_5$
$B_6H_6^{2-}$	$B_5CH_6^-$	$B_4C_2H_6$
$B_7H_7^{2-}$	$B_6CH_7^-$	$B_5C_2H_7$
$B_8H_8^{2-}$	$*B_7CH_8^-$	$B_6C_2H_8$
$B_9H_9^{2-}$	$*B_8CH_9^-$	$B_7C_2H_9$
$B_{10}H_{10}^{2-}$	$B_9CH_{10}^-$	$B_8C_2H_{10}$
$B_{11}H_{11}^{2-}$	$B_{10}CH_{11}^-$	$B_9C_2H_{11}$
$B_{12}H_{12}^{2-}$	$B_{11}CH_{12}^-$	$B_{10}C_2H_{12}$

* Speciile chimice nelzolate încă sînt marcate cu asterisc.

Compușii de compoziția $B_3C_2H_5$, $B_4C_2H_8$, B_5CH_9, $B_9CH_{12}^-$, $B_9C_2H_{13}$ și $B_{10}CH_{12}^-$, descriși în literatură, au structuri deschise și sînt *nido*carboranî. Compoziția și structura *nido*car-

boranilor este mai imprevizibilă, de aceea nu pot fi tabulați asemănător *closo*carboranilor. Cei mai importanți c., de altfel primii reprezentanți ai acestei clase, descriși prima dată în literatura de specialitate în anul 1963, au fost closo-derivații icosaedrici, $B_{10}C_2H_{12}$. Izomerul *orto*-$B_{10}C_2H_{12}$ a fost obținut prin reacția dintre decaboranul (14), $B_{10}H_{14}$ (v. *Borani*) și acetilenă, în prezența unei baze Lewis (acetonitril, dietilsulfură etc.), într-un solvent organic, la temperaturi de peste 70°C:

$$B_{10}H_{14} + 2L \xrightarrow[-H_2]{} B_{10}H_{12} \cdot 2L \xrightarrow[-2L]{+C_2H_2} B_{10}C_2H_{12}$$

Folosindu-se acetilene substituite au fost preparați numeroși derivați de tipul $B_{10}C_2H_{10}RR'$, cu grupele R și R′ legate la carbon. În tabelul 2 sînt redate proprietățile fizice ale derivaților mai importanți. Izomerii *meta*- și *para*- (care nu mai conțin legături carbon-carbon) au fost obținuți prin reacții de rearanjare moleculară în condiții pirolitice:

$$\textit{orto}\text{-}B_{10}C_2H_{12} \xrightarrow[24\ \text{ore}]{465\ldots500^\circ C} \textit{meta}\text{-}B_{10}C_2H_{12} \xrightarrow[24\ \text{ore}]{600\ldots620^\circ C} \textit{para}\text{-}B_{10}C_2H_{12}$$

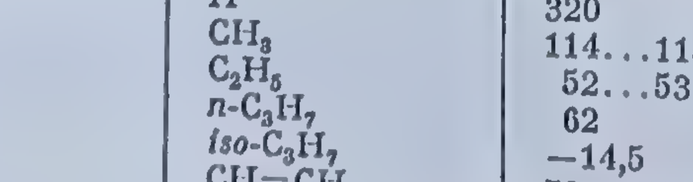
Compusul *orto*-$B_{10}C_2H_{12}$ manifestă o stabilitate termică, oxidativă și hidrolitică excepțională. Deși compușii care conțin legături B — B și B—H sînt, de regulă, extrem de reactivi (v. *Borani*) și foarte sensibili la acțiunea apei, oxigenului și

Tabelul 2

Derivați organici ai *orto*-$B_{10}C_2H_{12}$ de tipul $B_{10}C_2H_{10}RR'$

R	R′	p.t, °C
H	H	320
H	CH_3	114...115
H	C_2H_5	52...53
H	*n*-C_3H_7	62
H	*iso*-C_3H_7	−14,5
H	$CH{=}CH_2$	78...79
H	C_6H_5	66...67
H	CH_2Cl	91,5
CH_2Cl	CH_2Cl	110...120
CH_2Br	CH_2Br	67
$OCOCH_3$	$OCOCH_3$	66

a altor reactivi chimici, c. sînt stabili față de acești reactivi și nu sînt atacați nici de acizi, nici de amine. Cu ajutorul alcalilor se poate îndepărta un atom de bor din *orto*-$B_{10}C_2H_{12}$, capabil să formeze combinații complexe cu metale (v. *Metalocarboranî*).



closo-1,2-$B_{10}C_2H_{12}$ *nido*-$C_2B_9H_{11}^{2-}$

Ca ilustrare a stabilității excepționale a $B_{10}C_2H_{12}$ se poate cita faptul că acest c. se recristalizează din acid sulfuric concentrat, la 150°C, fără descompunere. Stabilitatea neobișnuită a $B_{10}C_2H_{12}$ se datorește caracterului aromatic al nucleului $B_{10}C_2$, cu electronii de valență delocalizați în interiorul acestui nucleu. Drept rezultat al caracterului aromatic, $B_{10}C_2H_{12}$ se poate clorura cu clor elementar, substituind pe rînd atomii de hidrogen, fără distrugerea scheletului molecular polinuclear, deși în mod curent halogenii distrug legăturile bor-bor. Derivații clorurați sînt indicați în tabelul 3.

Tabelul 3

Derivați clorurați ai $B_{10}C_2H_{12}$

Compus	p.t, °C
$B_{10}C_2H_{10}Cl_2$	232
$B_{10}C_2H_9Cl_3$	241...243
$B_{10}C_2H_8Cl_4$	250
iso—$B_{10}C_2H_8Cl_4$	351
$B_{10}C_2H_7Cl_5$	296...298
$B_{10}C_2H_6Cl_6$	306
$B_{10}C_2H_4Cl_8$	272
$B_{10}C_2H_2Cl_{10}$	259
$B_{10}C_2HCl_{11}$	279
$B_{10}C_2Cl_{12}$	388...388

C. din seria $B_{10}C_2$ manifestă și alte reacții caracteristice compușilor aromatici, dintre care metilarea selectivă la atomii de carbon permite, prin transformări ulterioare, sinteza a numeroși derivați, ilustrați parțial în fig. 3.

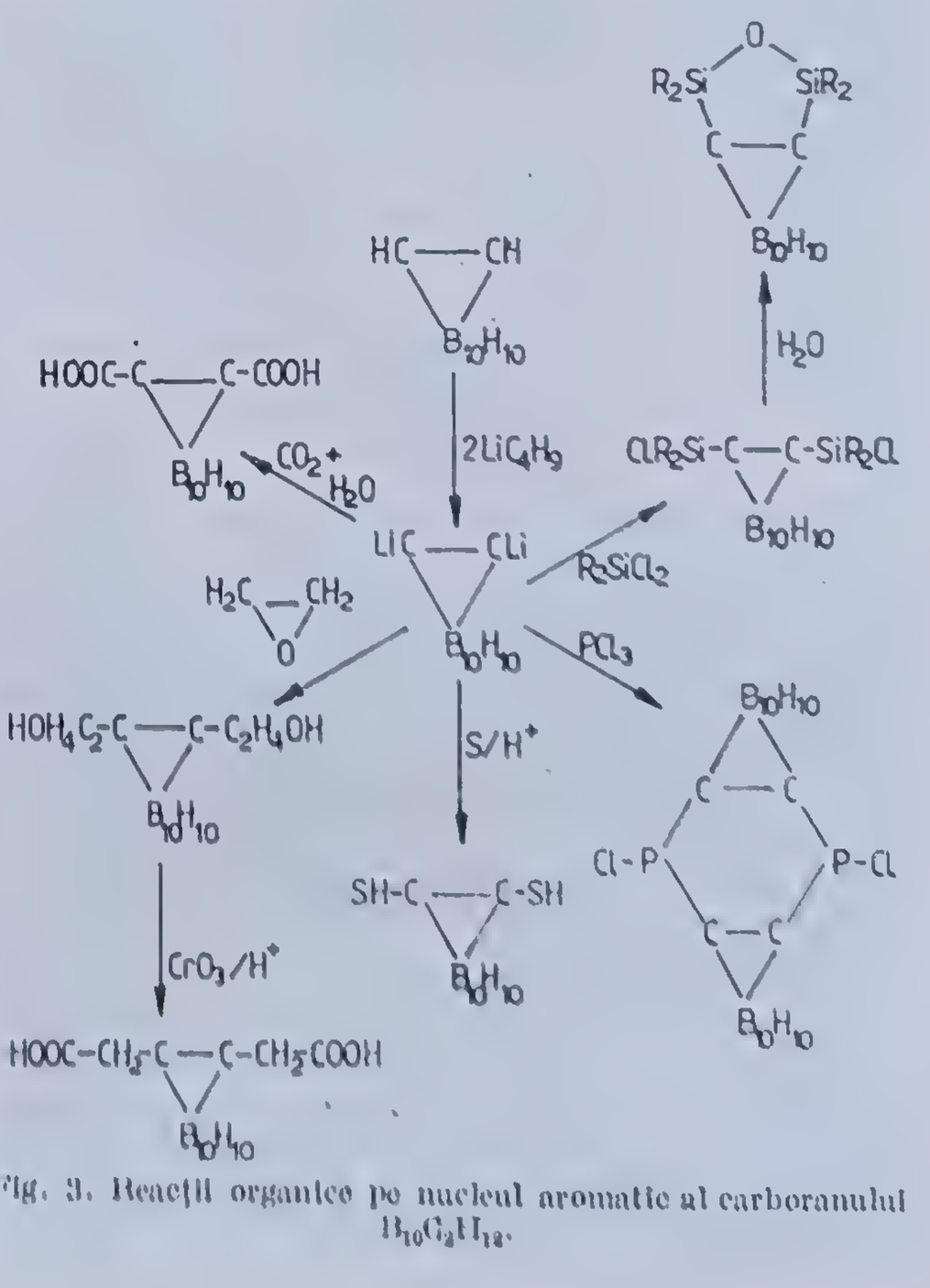


Fig. 3. Reacții organice pe nucleul aromatic al carboranului $B_{10}C_2H_{12}$.

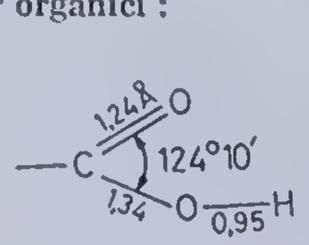
în prezent s-a dezvoltat o întreagă chimie organică a c. derivaţi din seria $B_nC_2H_{n+2}$. Au fost descrişi şi c. inferiori. Compusul $B_3C_2H_5$ a fost izolat din produsul de reacţie dintre pentaboran (9) şi acetilenă, sub acţiunea descărcărilor electrice. Din acelaşi amestec au fost izolaţi şi doi izomeri ai $B_4C_2H_6$. Chimia c. este în prezent unul din domeniile cele mai fertile şi intens studiate ale chimiei compuşilor bor-organici.

Bibl.: Haiduc, I., *Studii Cercet. Chim.*, Bucureşti, *13* (1964) 783; Onak, T. P., *Advan. Organomet. Chem.*, *3* (1965) 2631; Grimes, R. N., *Carboranes*, Academic Press, New York, 1970; *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. B. *Boron Compounds*. *Part 2. Carboranes 1* (1974); *Part 6. Carboranes 2* (*1975*); *Part 11. Carboranes 3* (*1977*); *Part 12. Carboranes 4* (*1977*); *1st Supplement*, *vol. 3* (*1981*); *2nd Supplement*, *Vol. 2* (1982), Springer Verlag, Berlin; Haiduc, I., *Chimia compuşilor metalorganici*, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1974; Plessek, J., *Pure Appl. Chem.*, *39* (1974) 431 (nidocarborani); Wade, K., *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, *18* (1976) 1; Purcell, K. F., Kotz, J.C., *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders Co., Philadelphia, 1977, p. 1005.

CARBORUNDUM v. ABRAZIVI.

CARBOXIHEMOGLOBINĂ, compus obţinut prin fixarea coordinativă a CO de către atomul de Fe^{++} din structura hemoglobinei (Hb—CO). În mod obişnuit, hemoglobina fixează O_2 la fier, obţinîndu-se oxihemoglobină (Hb — O_2), mecanism reversibil, care constituie principalul rezervor şi transportor de O_2 din organismul animal (v. *Hemoglobină, Oxihemoglobină*). **C.** se formează în condiţii anormale, în prezenţa CO, fiind mai stabilă decît oxihemoglobina. Hemoglobina prezintă o afinitate de 300 ori mai mare pentru CO decît pentru O_2, de aceea în prezenţa CO în atmosferă se sustrage o mare parte din hemoglobină din combinaţia sa cu O_2, diminuînd oxigenul necesar respiraţiei celulare, ceea ce explică toxicitatea CO pentru organism. În vederea deplasării echilibrului înspre formarea oxihemoglobinei este necesar un aport masiv de O_2, ceea ce reprezintă tratamentul indicat în asemenea tulburări.

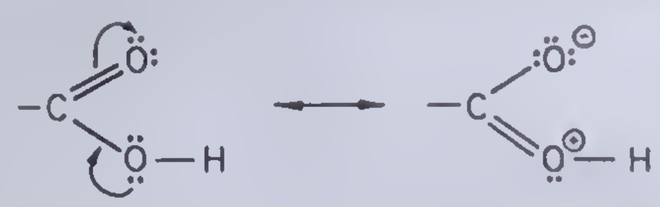
CARBOXIL, (—CO—OH), grupă funcţională compusă, caracteristică acizilor organici:



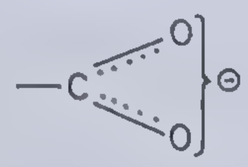
Grupa c. este constituită dintr-o grupă carbonil (C=O) şi o grupă hidroxil (OH) legate de acelaşi atom de carbon. Formal, grupa c. poate fi considerată ca rezultînd prin eliminarea unei molecule de apă dintr-un compus trihidroxilic geminal — un ortoacid instabil. Grupa c. are o structură plană. Lungimile diverselor legături ale grupei c. au fost determinate prin metoda microundelor (Lerner). Reiese clar diferenţa de lungime a celor două legături carbon-oxigen. Pe baza distanţelor interatomice măsurate la acidul formic, s-a calculat că legătura C=O are un caracter de numai 75% dublă legătură, iar legătura C—OH este 32% legătură dublă. Unghiul $\widehat{OCO}$ este mai mare decît valoarea teoretică de 120° a unghiurilor de valenţă ale unui atom de carbon sp^2, ceea ce se explică prin respingerea sterică dintre cei doi atomi de oxigen.

Grupa c., deşi conţine o grupă hidroxil, —OH, ca şi alcoolii şi fenolii, şi o grupă carbonil, $\rangle C{=}O$, ca şi aldehidele şi cetonele, prezintă proprietăţi net diferite de aceste clase funcţionale. Particularităţile grupei c. prin care se diferenţiază de alte grupe cu structuri asemănătoare sînt: (1) aciditatea, respectiv tendinţa marcată a grupei OH de a se scinda heterolitic cu formarea unui ion carboxilat şi a unui proton (explicată prin efectul atrăgător de electroni al grupei carbonilice):

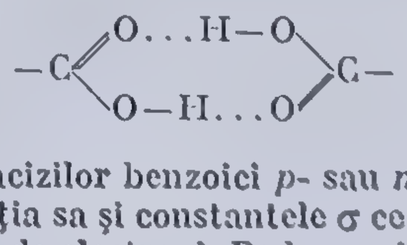
(2) lipsa de reactivitate a grupei carbonil care participă greu în reacţiile de adiţie caracteristice aldehidelor şi cetonelor. Deosebirile de comportare se datorează conjugării izovalente între electronii *p* ai atomului de oxigen simplu legat şi electronii π ai dublei legături C = O:



Această conjugare internă micşorează densitatea de electroni de la atomul de oxigen de care este legat atomul de hidrogen. Astfel, legătura O—H se polarizează puternic şi hidrogenul este relativ uşor cedat sub formă de proton. Energia de conjugare a grupei c. este cca 14—18 kcal/mol. Evident că tăria acidă a compuşilor carboxilici, RCOOH, depinde şi de natura radicalului R deoarece acesta influenţează conjugarea grupei c. Astfel, acizii XCH_2—COOH cu o grupă X electronoacceptoare sînt mai tari. În ionul carboxilat, electronii sînt repartizaţi uniform pe sistemul de 3 atomi:



ceea ce s-a confirmat prin măsurări cu raze X la formiatul de sodiu. S-a găsit că lungimile ambelor legături C—O în ionul carboxilat sînt egale cu 1,27 Å, intermediare între lungimea unei legături simple C—O şi a unei legături duble C=O. Grupele c. duc în soluţie şi în cristal la dimeri asociaţi prin punţi de hidrogen:



Pe baza ionizării acizilor benzoici *p*- sau *m*-substituiţi, Hammett a definit relaţia sa şi constantele σ ce exprimă caracterul donor ori acceptor de electroni. Pe baza vitezelor de hidroliză ale esterilor acetici α-substituiţi, Taft a definit parametrul steric E_s. V. şi *Acizi carboxilici*.

CARBOXILARE, reacţia unui compus organometalic cu dioxidul de carbon, reprezentînd una dintre metodele fundamentale de sinteză a acizilor carboxilici prin crearea unei noi legături carbon-carbon, lungind catena cu un atom de carbon:

$$RM + CO_2 \rightarrow RCO_2M \xrightarrow{H_3O^+} RCO_2H$$

Metoda a fost descoperită de Wanklyn în 1858 în reacţia:

$$EtNa + ZnEt_2 \rightarrow Na[ZnEt_3] \xrightarrow{+CO_2} EtCO_2Na + ZnEt_2,$$

dar aplicarea ei cea mai răspîndită este la c. reactivilor Grignard (compuşi organomagnezieni):

$$RHal \rightarrow RMgHal \xrightarrow{+CO_2} RCOOMgHal \rightarrow RCOOH$$

La fel reacţionează şi derivaţii organolitici. Procedeul de c. este foarte mult utilizat pentru a stabili structura compuşilor organometalici, deoarece reacţia decurge practic

cantitativ şi nu este însoţită de izomerizări. În reacţie participă toate tipurile de compuşi organometalici care conţin legături carbon-metal cu un pronunţat caracter ionic. Reacţia de c. este considerată ca o adiţie a compusului organometalic la una din dublele legături carbonilice ale dioxidului de carbon. Dacă reacţia de c. se efectuează în condiţiile unui exces de compus organometalic, are loc în continuare o reacţie de acilare care conduce la cetone (eventual chiar la carbinoli prin conversia în continuare a cetonei) :

$$RCO_2M + RM \rightarrow RCOR + M_2O$$

Pe de altă parte, dacă atomul de carbon la care este legat atomul de metal mai conţine un atom de hidrogen, carboxilatul format în prima etapă se poate metala prin reacţie cu excesul de compus organometalic şi apoi carboxila din nou, rezultînd în final, după hidroliză, un acid malonic substituit :

$$R_2CHM + CO_2 \rightarrow R_2CHCO_2M \xrightarrow[-R_2CH_3]{+R_2CHM} R_2C(M)CO_2M \xrightarrow{+CO_2}$$

$$\longrightarrow R_2C(CO_2M)_2 \xrightarrow{+H_3O^+} R_2C(CO_2H)_2$$

Aceste două reacţii secundare sînt lente comparativ cu reacţia principală de c. şi total inhibate cînd se lucrează cu exces mare de dioxid de carbon sub formă de zăpadă carbonică. În funcţie de condiţiile de reacţie, formarea acidului malonic poate deveni însă reacţia principală :

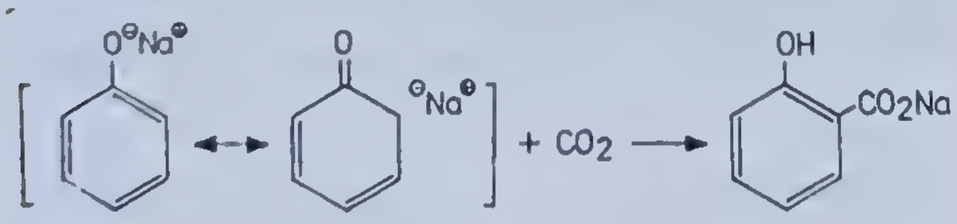
$$PhCH_2Na \xrightarrow[2.H_3O^+]{1.CO_2} \begin{cases} \xrightarrow[-78°C]{} PhCH_2COOH\ (9\,\%) \\ \xrightarrow[30°C]{} PhCH(COOH)_2\ (70\,\%) \end{cases}$$

Aplicarea metodei carboxilării pentru stabilirea structurii compuşilor organometalici are totuşi unele limitări atunci cînd compusul poate prezenta diverse structuri mezomere, cu contribuţii relative echivalente. Un asemenea exemplu îl prezintă compuşii alilici metalaţi care formează prin c. doi izomeri :

$$\overset{\ominus}{\overbrace{RCH{=}CH{=}CH_2}}\ Na^+ + CO_2 \rightarrow RCH(CO_2Na){-}CH =$$

$$= CH_2 + RCH_2{-}CH = CH{-}CO_2Na$$

La reacţia de c. pot participa şi compuşi care formează anioni heterodelocalizaţi, ca fenoxizii alcalini care iau parte la cunoscuta reacţie Kolbe de sinteză a acidului salicilic (1860) :



C., ca metodă preparativă pentru acizii organici, plecînd de la derivaţi halogenaţi şi un sinton cu un singur atom de carbon, nu are limitările metodei substituţiei cu cianuri alcaline, în care nu pot participa derivaţii halogenaţi Ar—Hal cu reactivitate redusă.

CARBURĂ DE CALCIU, CaC_2, combinaţie a carbonului cu calciu, masa mol. 64,10 ; cristalizează în reţea tetragonală constituită din ioni de Ca^{2+} şi C_2^{2-}. În acest tip de reţea, ionii C_2^{2-} ocupă centrul celulei şi mijlocul laturilor, iar ionii de Ca^{2+} vîrfurile şi mijlocul feţelor, asemănător cu aşezarea ionilor de Na^+ şi Cl^- în reţeaua de NaCl, numai că simetria este tetragonală din cauza formei alungite a ionilor de acetilenă (fig. 1). În stare pură este incoloră, fără miros. Produsul tehnic este colorat în diferite nuanţe de cenuşiu şi conţine

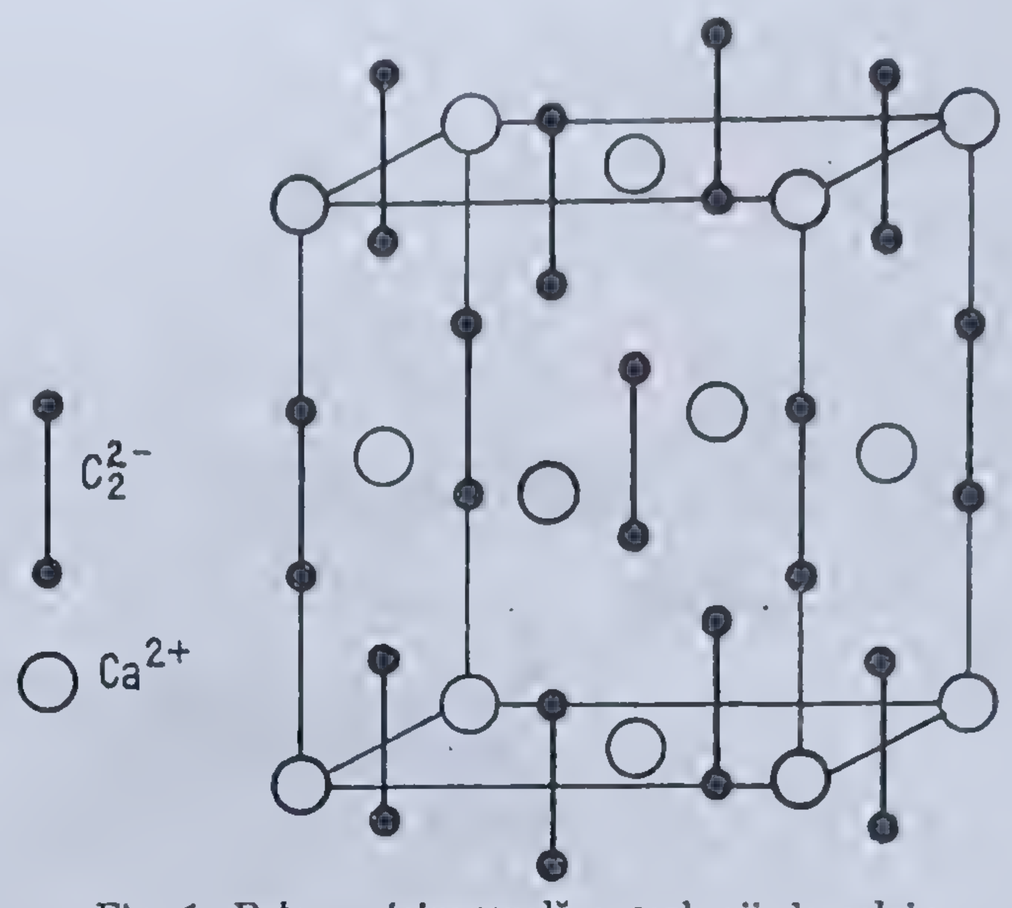


Fig. 1. Reţeaua tetragonală a carburii de calciu.

80 % CaC_2. Nu se dizolvă în nici un dizolvant ; p.t. 2300°C, *d* 2,22. La rece, reacţionează cu apa şi acizii minerali cu degajare de căldură şi acetilenă :

$$CaC_2 + 2\ H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

$$CaC_2 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + C_2H_2$$

La un kilogram de **c. de c.** chimic pură, prin descompunere cu apa, rezultă 349,45 l acetilenă (la 0° şi 760 mm Hg). Din **c. de c.**, produs tehnic, se obţin numai 280 l acetilenă. Reacţionează la cald cu hidrogenul, azotul, sulful, fosforul etc., dintre acestea, reacţia cu azotul fiind de mare importanţă practică, deoarece conduce la sinteza cianamidei de calciu (v. *Cianamidă de calciu*). La cald, în atmosferă de gaz inert sau în vid, reduce metalele (Na, K, Mg, Pb etc.) din oxizii lor. De exemplu :

$$3\ MgO + CaC_2 \xrightarrow{1440°C} 3\ Mg + CaO + 2\ CO$$

Obţinere **C. de c.** se obţine pe cale industrială prin încălzirea unui amestec de oxid de calciu cu cărbune (antracit sau cocs) în cuptor electric, la temperaturi înalte (1570...2500°C), cu absorbţia unei mari cantităţi de căldură :

$$CaO + 3\ C = CaC_2 + CO$$

Materiile prime trebuie să îndeplinească condiţii severe în ceea ce priveşte conţinutul de impurităţi, deoarece acestea impurifică produsul finit, iar în unele cazuri împiedică mersul normal al procesului. Sînt primejdioase mai ales impurităţile de fosfor şi sulf, deoarece Ca_3P_2 şi CaS, care se formează la descompunerea ulterioară cu apa, dau gaze toxice şi explozive în amestec cu acetilena (PH_3 şi SH_2). De aceea, piatra de var, care se utilizează, trebuie să conţină minimum 97—98 % $CaCO_3$, maximum 0,008 % P şi 0,1 % S. Antracitul şi cocsul nu trebuie să conţină mai mult de 0,04 % P şi 1,5 % S. Instalaţia de fabricare (fig. 2) constă dintr-un cuptor electric, deschis sau semînchis, cu o putere de 50—30 000 kW şi o tensiune de lucru de 50—90 V. Varul nestins, în amestec cu cocsul sau antracitul, fărîmiţate la o mărime determinată, se introduce într-un buncăr, care se află deasupra cuptorului electric. C. de c., pe măsură ce se formează în cuptor, se elimină periodic ca masă topită, se toarnă în forma în care se întăreşte sau se aduce într-o tobă rotativă, răcită cu apă spre a se obţine c. de c. granulată. Gazele, care se degajă prin pîlniile colectoare de gaz, se evacuează şi, după purificare, se

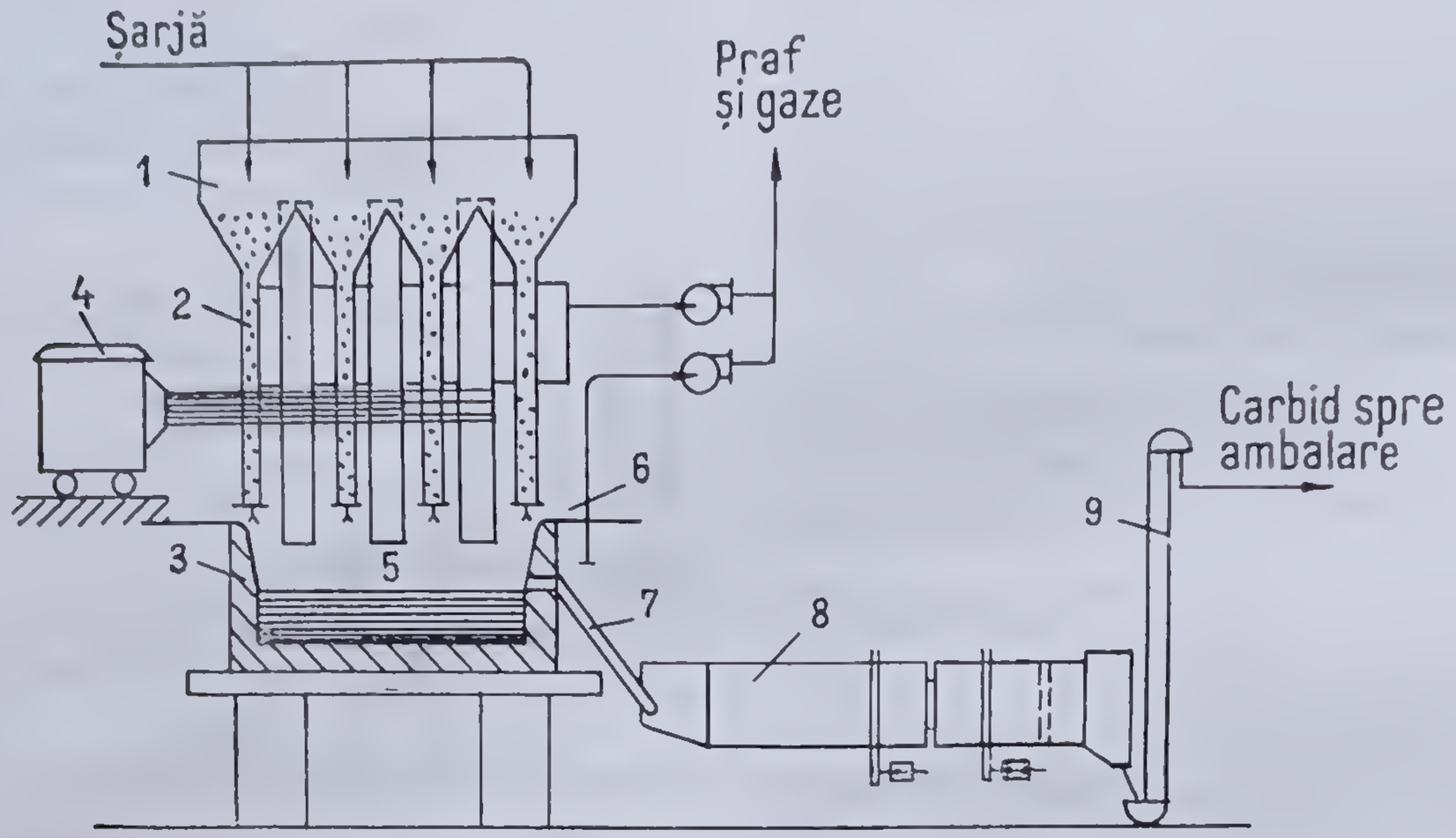


Fig. 2. Schema de fabricare a carburii de calciu granulate:
1 — buncăr deasupra cuptorului de carbid; *2* — conducte pentru încărcarea șarjei în cuptor; *3* — cuptorul de carbid cu trei faze; *4* — transformator; *5* — electrozi; *6* — pîlnii colectoare de gaz; *7* — jgheab pentru scurgerea carburii de calciu topite; *8* — tobă pentru răcirea și granularea carburii de calciu topite; *9* — elevator.

folosesc drept combustibil. Blocurile de **c. de c.** întărite se aduc în secția de răcire, unde se fărîmițează și se trimit la secția de sortare și ambalare sau la secția de măcinare pentru transformare în cianamidă de calciu. Pentru fabricarea unei tone de **c. de c.** tehnică se consumă 900—960 kg var, 450 kg antracit, 140 kg cocs și 2 700—2 800 kWh energie electrică. Deoarece **c. de c.** este foarte sensibilă la acțiunea umezelii, descompunîndu-se cu formare de acetilenă, care împreună cu aerul constituie un amestec exploziv, se păstrează în ambalaje de oțel, respectiv butoaie de 50—130 kg, închise cu capace ermetice. La noi în țară, **c. de c.** se fabrică la Combinatul Chimic Tîrnăveni. Se utilizează pe scară mare la obținerea acetilenei, iar o cantitate importantă se transformă în cianamidă de calciu, valoros îngrășămînt cu azot, utilizat în agricultură. Sin. *Carbid.*

Bibl.: Egorov, A. P., Serevski, A. I., Smanenkov, I. V., *Curs de tehnologia substanțelor minerale*, Ed. Tehnică, București, 1952, trad. din limba rusă; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

CARBURI, compuși binari ai carbonului cu semimetale sau metale. Se pot obține pe diferite căi:
— direct din elemente, la temperaturi ridicate, în atmosferă de argon:

$$2\,W + C \xrightarrow{2476^\circ C} W_2C$$

— prin încălzirea oxizilor în prezență de cărbune la temperaturile înalte ale cuptoarelor electrice:

$$2\,B_2O_3 + 7\,C \xrightarrow{2000^\circ C} B_4C + 6\,CO$$

$$TiO_2 + 3\,C \xrightarrow{2300^\circ C} TiC + 2\,CO$$

— prin încălzirea pulberilor metalice în prezența unei hidrocarburi:

$$W + CH \xrightarrow{2200^\circ C} WC + 2\,H_2$$

— în cazul elementelor tranziționale se utilizează cu succes metoda disocierii termice a halogenurilor metalice în atmosferă de monoxid de carbon și hidrogen:

$$TiCl_4 + CO + 3\,H_2 \rightarrow TiC + 4\,HCl + H_2O$$

— acetilurile metalelor din grupele *IB* și *IIB*, de forma $M^I_2C_2$, unde M^I=Cu, Ag, Au, sau $M^{II}C_2$, unde M^{II}= Zn, Cd, fiind instabile, nu se pot obține la temperaturi înalte. Ele se prepară prin trecerea unui curent de acetilenă prin soluția amoniacală a unor săruri ce conțin ionii metalici respectivi sau prin barbotarea acetilenei în soluția unui compus organic de forma R_2M în petrol, în cazul obținerii ZnC_2 și CdC_2, de exemplu:

$$2\,AgNO_3 + C_2H_2 = Ag_2C_2 + 2\,HNO_3$$

C. se împart în covalente, ionice, interstițiale și intermediare între cele ionice și interstițiale.

C. *covalente* sînt compuși ai carbonului cu semimetale a căror electronegativitate este foarte apropiată de aceea a carbonului (borul și siliciul), substanțe greu fuzibile, dure și stabile la acțiunea agenților chimici (B_4C și SiC, utilizate ca abrazivi). V. *Abrazivi.*

C. *ionice.* Metalele din grupele *IA* — *IIIA* și *IB* — *IIIB* formează **c.** metalice care au multe proprietăți asemănătoare cristalelor ionice, rețelele lor fiind alcătuite din ioni metalici M^{n+} și anioni de forma C_2^{2-}, C_3^{4-} și C^{4-}:

C. *metalelor alcaline* sînt de tip M_2C_2, substanțe cristaline albe sau incolore, cu rețele cubice de tipul NaCl, ce conțin ioni de acetilură, C_2^{2-}, nu conduc curentul electric la temperatura obișnuită și au caracter reducător. La rece se descompun sub acțiunea apei cu degajare de acetilenă, fapt pentru care se numesc *acetiluri*:

$$M_2C_2 + 2\,H_2O = 2\,MOH + C_2H_2$$

C. *metalelor alcalino-pămîntoase*, de tip MC_2, cu excepția celor de beriliu și magneziu, posedă rețele tetragonale de tip CaC_2 (v. *Carbura de calciu*) construite din ioni M^{2+} și C_2^{2-}. **C.**

acestor elemente sînt de culoare albă pînă la cenușiu-neagră; au puncte de topire ridicate (CaC_2 2 300°C; SrC_2 1 800°C), iar la rece reacționează cu apa și acizii degajînd acetilenă:

$$MC_2 + 2\ H_2O = M(OH)_2 + C_2H_2$$

$$MC_2 + 2\ HCl = MCl_2 + C_2H_2$$

La temperaturi ridicate se disociază în elemente, reacționează cu hidrogenul, oxigenul, azotul, sulful, fosforul și reduc oxizii, sulfurile și clorurile metalice la metalele respective. În cazul CaC_2, reacția cu azotul are mare importanță, deoarece conduce la sinteza cianamidei de calciu (v. *Cianamidă de calciu*). C. *de beriliu* și c. *de aluminiu* cristalizează în rețele ce conțin ioni de C_4^- alături de ionii metalici. C. de beriliu, Be_2C, substanță transparentă, colorată în galben-roșiatic, cristalizează în rețea cubică de tipul antifluorinei, iar c. de aluminiu, Al_4C_3, de culoare galben-verde, în rețea romboedrică stratificată. La rece, reacționează cu apa degajînd metan:

$$Be_2C + 4\ H_2O = 2\ Be(OH)_2 + CH_4$$

$$Al_4C_3 + 12\ H_2O = 4\ Al(OH)_3 + 3\ CH_4$$

C. *de magneziu*, Mg_2C_3, are rețea cristalină hexagonală, compusă din ioni de Mg^{2+} și C_3^{4-}, fapt confirmat de obținerea propinei în reacția de hidroliză cu apa:

$$Mg_2C_3 + 4\ H_2O \rightarrow 2\ Mg(OH)_2 + H_3C{-}C{\equiv}CH$$

Acetilurile elementelor din grupele IB și IIB sînt substanțe cristaline, ce conțin, alături de ionii metalici, ioni de C_2^{2-}, avînd structură de tip CaC_2. Uscate, se descompun cu explozie, la încălzire sau lovire. Fiind stabile față de apă, se prepară prin reacții în soluții apoase, cu excepția celei de zinc. În contact cu acidul clorhidric, reacționează degajînd acetilenă:

$$M_2C_2 + 2\ HCl = 2\ MCl + C_2H_2$$

Elementele din grupa IIIB și cele 4f și 5f pot forma trei tipuri de c.: M_3C, M = Y, La, Ce, Pr, ... cu structură de tip NaCl, în care atomii de carbon ocupă 1/3 din golurile octaedrice; MC_2, unde M = La, Ce, Pr, Th, U, cu rețele tetragonale de tip CaC_2; M_2C_3, unde M = Ce, Pr, Tb, Pu. Se descompun hidrolitic cu apa; în cazul celor de tip MC_2 se degajă un amestec de acetilenă și etan:

$$4\ MC_2 + 12\ H_2O \rightarrow 4\ M(OH)_3 + 3\ C_2H_2 + C_2H_6$$

C. *interstițiale* sînt generate de metalele tranziționale din grupele IVB—VIII, cu excepția celor cu raze atomice $< 1{,}3$ Å, prin inserția atomilor de carbon în golurile octaedrice ale unor rețele compacte de atomi metalici. Cele mai importante c. interstițiale sînt de tipul: MC, unde M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Mo, cristalizate în sistemul cubic de tipul NaCl, cu excepția MoC și WC care prezintă rețele hexagonale; M_2C, unde M = Ta, Mo, W, cristalizate în sistemul hexagonal, cu rețele stratificate de tipul CdI_2. Totodată se cunosc și alte tipuri de c. interstițiale, cum sînt: V_3C, V_8C_2, V_4C_3, Ta_6C_5 etc. C. interstițiale sînt substanțe cristaline, colorate în culori închise (tabelul 1), cu aspect metalic, puncte de topire înalte și durități mari. Toate au proprietatea de a fi bune conducătoare de electricitate, iar WC, Mo_2C și MoC prezintă fenomenul de supraconductibilitate. Din punct de vedere chimic, sînt extrem de inerte, nefiind atacate de acizi, mai ales MoC, Mo_2C și WC. Dintre ele, ZrC se dizolvă în HF, HNO_3, H_2SO_4, apă regală și reacționează cu topituri de hidroxizi, azotați și clorați alcalini. Fiind foarte dure, se utilizează ca materiale de șlefuire, înlocuitori ai diamantului și la obținerea unor aliaje supradure, foarte rezistente la uzură. Punctele înalte de topire le conferă proprietăți refractare deosebite și utilizări corespunzătoare.

Tabelul 1

Proprietățile unor carburi ale metalelor tranziționale

Compus	*Formă cristalină*	*Culoare*	*Duritatea*	*Densitate g/cm³*	*Punct de topire °C*
TiC	Cubică (NaCl)	Verde-închis	9	4,93	3140
ZrC	Cubică (NaCl)	Cenușie-violetă	8—9	6,73	3540
HfC	Cubică (NaCl)	Neagră-cenușie			
VC	Cubică (NaCl)	Neagră		5,77	2810
NbC	Cubică (NaCl)	Neagră	9—10	7,82	3900
TaC	Cubică (NaCl)	Neagră	8	14,65	3880
MoC	Hexagonală	Neagră	7—8	8,78	2692
WC	Hexagonală	Neagră	9	15,63	2870
Mo_2C	Hexagonală (CdI_2)	Neagră	7	9,18	2687
W_2C	Hexagonală (CdI_2)	Neagră	9	17,15	2860
Fe_3C	Rombică Cubică	Cenușie-metalică		7,4	1831

C. *intermediare* între cele ionice și interstițiale corespund elementelor cu raze atomice prea mici ($r < 1{,}3$ Å) spre a putea include atomi străini în rețelele lor, fără a suferi deformații prea mari. De aceea, Cr, Mn, Fe, Co și Ni formează astfel de c., care pot fi de tip MC, M_3C, M_2C și M_7C_3 în cazul Cr și Mn. Se cunosc și c. de tip $Cr_{23}C_6$, $Mn_{23}C_6$, Cr_3C_2, Cr_4C, FeC_2, FeC_3, Fe_3C_4 ș.a. Prin dizolvarea carbonului în metale se obțin sisteme M—C incluzînd faze cu structuri tipice de aliaje sau de combinații intermetalice, cum este cazul Fe—Fe_3C (fig. 1). *Cementita*, Fe_3C, cu rețea rombică (fig. 2), este izomorfă cu Mn_3C, după cum $Cr_{23}C_6$, cu rețea cu fețe centrate și număr de coordinație opt, este izomorfă cu $Mn_{23}C_6$, iar Cr_7C_3 trigonală este izomorfă cu Mn_7C_3. Aceste c. au aspect metalic, fiind colorate în diferite nuanțe de cenușiu-argintiu, cu excepția $Cr_{23}C_6$ care este roșie. La cald reacționează cu hidrogenul, azotul, dioxidul de carbon și vaporii de apă:

$$M_3C + 6\ H_2O \underset{}{\overset{550\ldots800°C}{\rightleftharpoons}} 3\ M(OH)_2 + CH_4 + H_2$$

Bibl.: Mareu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

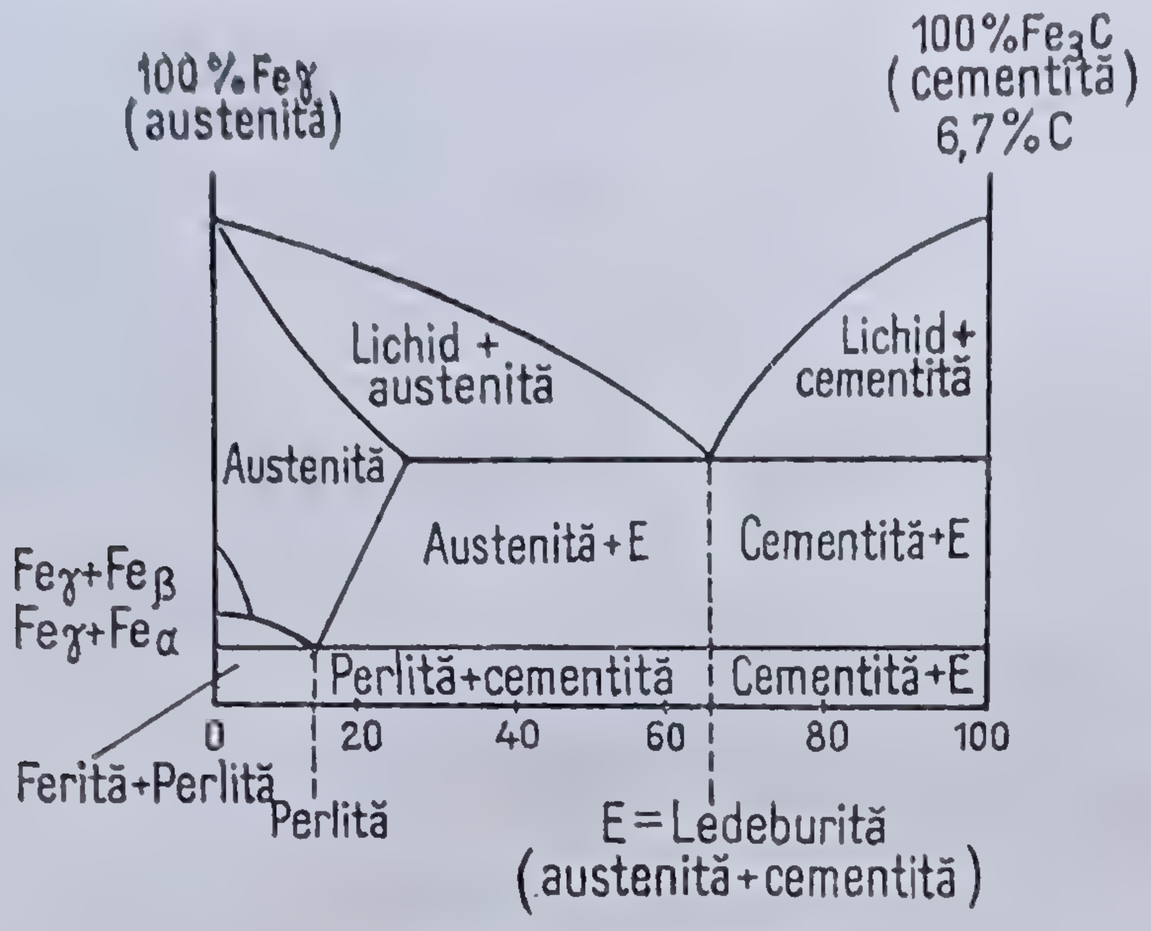


Fig. 1. Diagrama Fe—Fe_3C.

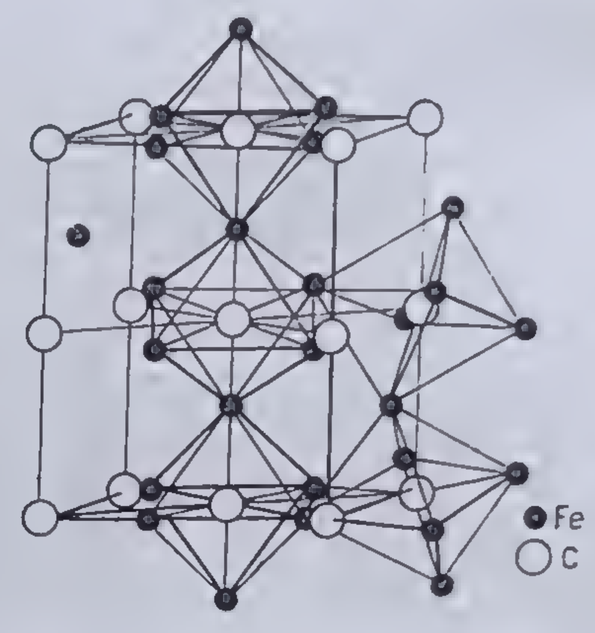


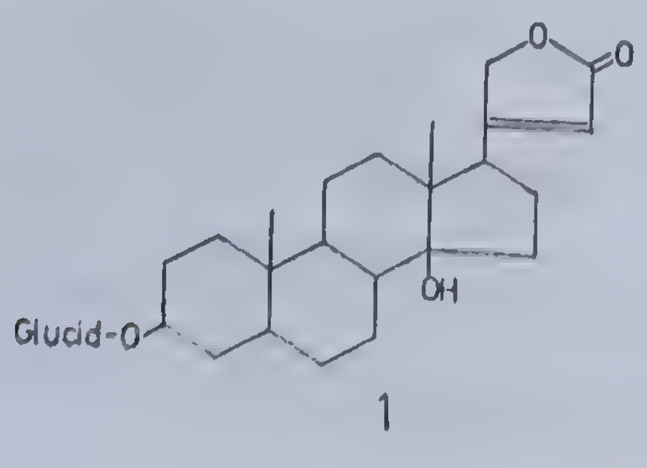
Fig. 2. Rețeaua rombică a cementitei.

CARBURĂ DE SILICIU v. ABRAZIVI.

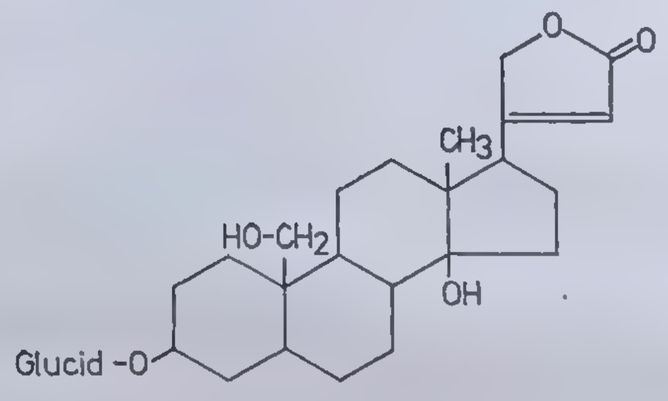
CARBURĂ DE TETRABOR v. ABRAZIVI.

CARCINOGENE v. CANCERIGENE.

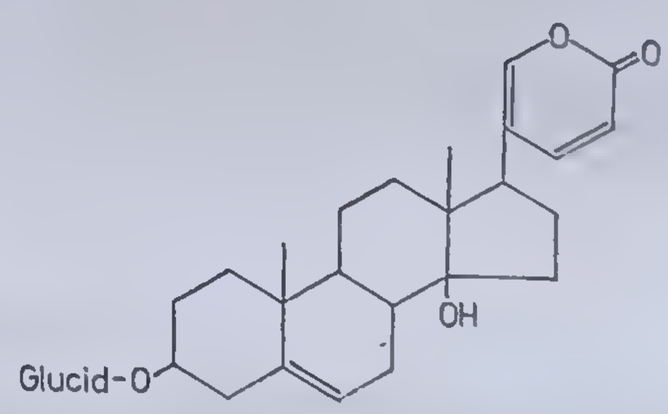
CARDIOTONICE, grup de substanțe chimice care se adresează tulburărilor inimii, caracterizate prin stimularea unor funcții ale mușchiului cardiac (contractilitate, excitabilitate, tonicitate) și inhibiția altora (conductibilitate, ritmicitate). Aceste acțiuni conduc la înlăturarea parțială sau completă a tulburărilor datorite unei insuficiențe a funcționali. tății cardiace. Cardiotonicele sînt cunoscute din antichitate. Scilla este menționată într-un papirus datînd din 1500 î.e.n. În 1785 Withering semnalează efectele digitalei iar în 1840 Homolle, Quevenne prepară glucozidul pur. Chimia glucozizilor cardiotonici se dezvoltă necontenit începînd cu secolul al XX-lea, contribuții importante aducînd Cloetta, Windaus, Stoll, Ruzicka. Substanțele cardiotonice sînt de natură vegetală, cu structură glucozidică, în care intră o fracțiune glucidică variabilă și un aglicon (genină) cu nucleu sterolic, la care este legat un ciclu lactonic nesaturat (la C_{17}) de 5 atomi (digitoxigenină) sau de 6 atomi (scilaridină). Fracțiunea glucidică se leagă la C_3 al nucleului sterolic. Se utilizează în mod curent glucozizii obținuți din *Digitalis purpurea* și *lanata* (digitoxină, digitalină, acetildigitoxină, digoxină — aglicon digitoxigenină (1), lanatozizi—aglicon digoxigenină) sau din *Strophantus kombé, hispidus, gratus* (strofantină, ouabaină — aglicon ouabagenină (2), sau din *Scilla maritima*—aglicon scilaridină A (3).



1



2



3

CARDIOVASCULARE, grup de substanțe chimice care se adresează tulburărilor cardiovasculare. Ele pot fi împărțite în medicamente cu acțiune asupra inimii (v. *Cardiotonice, Antiaritmice*) și medicamente cu acțiune asupra vaselor sangvine (v. *Coronarodilatatoare; Hipotensive; Vasoconstrictoare; Vasodilatatoare*). La acestea mai pot fi adăugate medicamentele modificatoare ale permeabilității și rezistenței capilare (antocianozide din *Vaccinium myrtillus*, dobesilatul de sodiu și flavonoizii), precum și medicamentele care se adresează tulburărilor venoase (antivaricoase, antihemoroidale). V. și *Flavonoizi*.

CARNALIT, $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, clorură dublă, hidratată, de magneziu și potasiu, naturală, masa mol. 277,88. Este cristalizată în sistemul romblc, clasa rombobipiramidală, cristale foarte rare cu aspect pseudohexagonal; de obicei, sub formă de mase granulare compacte; translucidă, incoloră,

mai ales, colorată în roz sau roşu, datorită incluziunilor de oxid de fier. Luciul în spărtură proaspătă este sticlos, în aer devine gras, duritate 2—3, casantă, *d* 1,81, fără clivaj; foarte higroscopic, încît prin păstrare în aer se dizolvă uşor în apa absorbită şi se descompune în KCl şi $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, formînd o soluţie concentrată cu gust sărat, amar şi astringent. Prezintă fluorescenţă puternică, iar prin dizolvare în apă provoacă un sunet asemănător cu scîrţîitul zăpezii îngheţate, din cauza incluziunilor de bule gazoase sub presiune. Conţine 8,7% Mg, 14,1% K, 38,3% Cl şi 38,0% H_2O. Se topeşte uşor, fiind stabil în intervalul de temperatură — 21°C ... 167,5°C, iar prin uscare depune cuburi mici de clorură de potasiu. În natură, c. apare sub formă de mase granulare compacte, asociat cu sarea gemă şi silvina, în orizonturile superioare ale zăcămintelor de sare, de origine sedimentară, formînd pături situate deasupra zonelor cu silvină. Se întîlneşte în unele depozite formate, prin precipitare, din apele lagunelor, în regim de intensă evaporare. Zăcăminte de c. se găsesc în U.R.S.S. (Solikamsc), R. D. Germană (Stassfurt), R. P. Polonă, S. U. A. În ţara noastră se găseşte la Tg. Ocna, (Tazlău. Găleanu). C. se foloseşte la obţinerea magneziului, la prepararea clorurii de potasiu şi ca îngrăşămînt. Toate procedeele existente de prelucrare a c. în vederea fabricării clorurii de potasiu se bazează pe solubilitatea mai mare a clorurii de magneziu în comparaţie cu solubilitatea clorurii de potasiu şi ele se împart în trei grupe:

— *procedee de dizolvare completă* a c. în apă fierbinte sau în soluţii de recirculaţie cu un conţinut de cca 230 g $MgCl_2$/l. Prin evaporare şi răcire se depune cea mai mare parte a clorurii de potasiu, în soluţie rămînînd clorura de magneziu. Deşi sînt mai puţin economice din punct de vedere energetic, aceste procedee sînt cele mai utilizate deoarece furnizează un produs mai pur;

— *procedee de dizolvare incompletă*, parţială, a clorurii de potasiu într-o soluţie cu conţinut mic de $MgCl_2$(100 — 110 g/l) şi cu conţinut mai mare de KCl. Prin aceasta, clorura de potasiu nedizolvată pluteşte la suprafaţă sub formă de nămol fin cu 30—40% KCl, care ulterior se separă şi se utilizează ca îngrăşămînt;

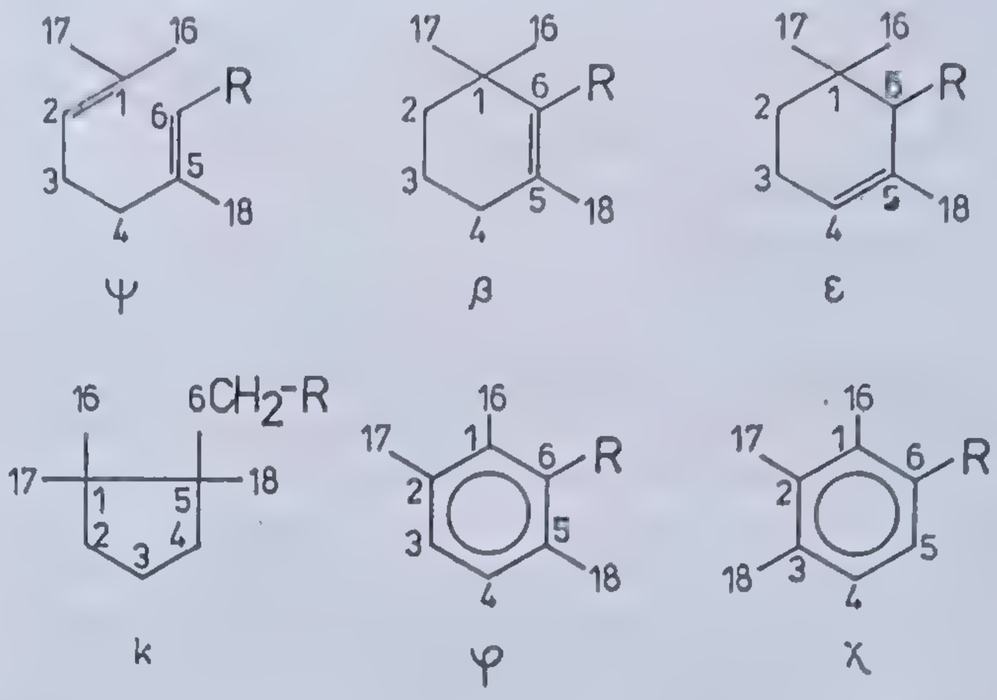
— *procedee de separare la rece*, prin tratare cu apă rece, se caracterizează prin faptul că, practic, toată cantitatea de clorură de potasiu rămîne nedizolvată în suspensie, sub formă de cristale foarte mici, care se separă în mod mecanic alături de alte impurităţi. Deşi procedeul este mai economic, produsul are o calitate inferioară, fiind impurificat cu argilă şi alte substanţe insolubile.

Bibl.: Pozin, M. E., *Tehnologia sărurilor minerale*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1953, trad. din limba rusă; Ripan, Raluca, Ceteanu, I., *Chimia metalelor*, vol. 1, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1967.

CAROTENI v. **CAROTINOIDE; HIDROCARBURI CAROTINOIDICE**

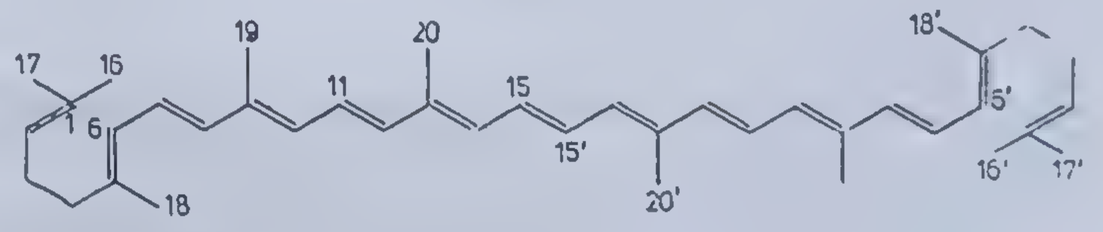
CAROTINOIDE, pigmenţi naturali foarte răspîndiţi în regnul vegetal şi animal. Organismul animal nefiind în stare să le sintetizeze, c. găsite în animale sînt de origine vegetală. C. au la bază un schelet C_{40} format din opt resturi izoprenice C_5, din care cauză ele fac parte, împreună cu terpenoidele şi steroidele, din clasa izoprenoidelor. Resturile izoprenice sînt unite prin legături cap la coadă, formînd două unităţi C_{20}, care la rîndul lor sînt unite coadă la coadă. De aceea cele două grupări metil mai apropiate de centrul moleculei sînt despărţite prin şase atomi de carbon, celelalte grupări metil fiind în schimb despărţite prin cinci atomi de carbon. C. se împart în hidrocarburi carotinoidice (caroteni), în derivaţi oxigenaţi ai acestora, precum şi într-o grupă cu o moleculă mai mică de C_{40}, cuprinzînd în special cîţiva acizi carboxilici.

Hidrocarburi carotinoidice (sin. *caroteni*), de tipuri structurale caracterizate prin următoarele grupări terminale:

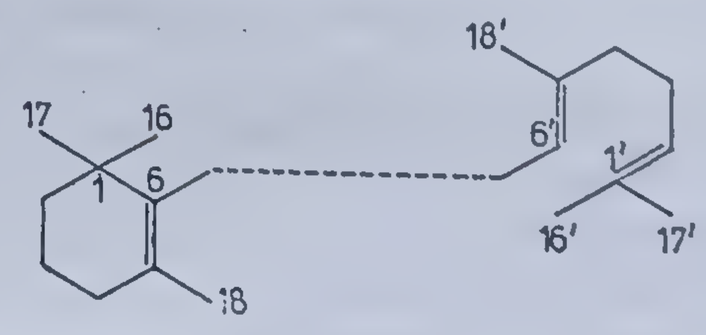


Literele greceşti care desemnează aceste grupări apar ca prefixe în nomenclatura c., indicînd structura grupărilor terminale legate prin lanţul polienic.

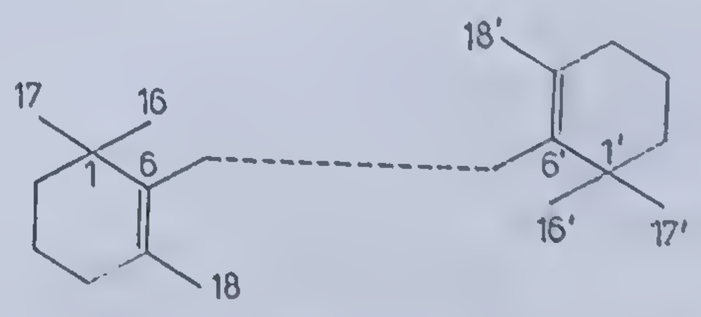
ψ, ψ-*caroten* (sin. *licopină*), ace roşii, p.t. 175°C; se găseşte în fructe, pepene roşu, piersici, pătlăgele roşii (*Solanum lycopersicum*), *S. dulcamara*, în flori ca *Tageles grandiflora*, în unele seminţe şi bacterii:



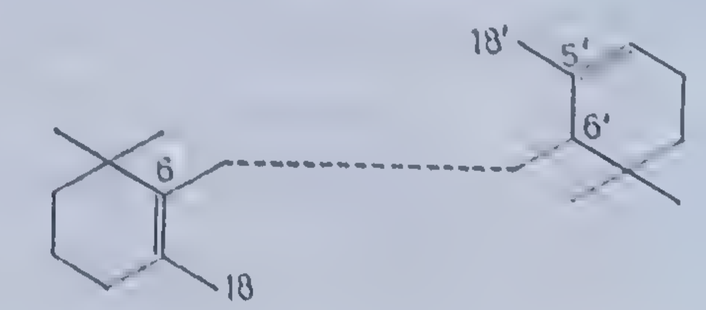
β, ψ-*caroten* (sin. γ-*carotină*), prisme violete, p.t. 178°C; însoţeşte în cantităţi mici alte c. în morcov, pepene roşu, flori (*Gazania rigens*), ciuperci (*Allomyces javanicum*), bacterii.



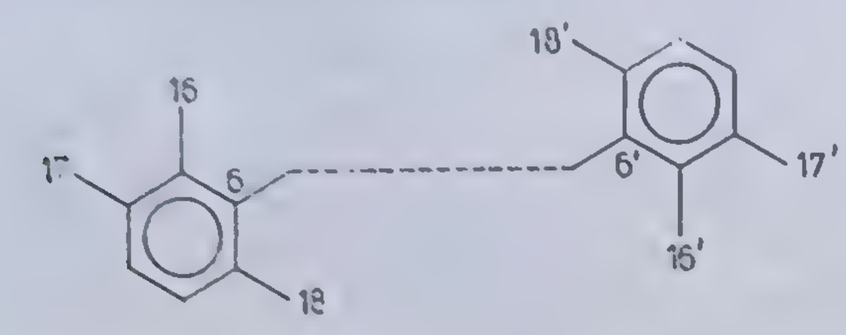
β, β-*caroten* (sin. β-*carotină*), prisme violete, p.t. 183°C; se găseşte în morcov, ardei, lucernă, urzici, în general în frunze verzi şi în alge verzi, în bacterii:



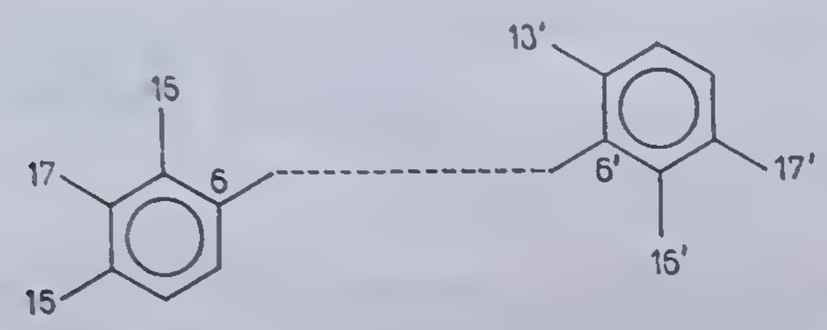
β, ε-*caroten* (sin. α-*carotină*), prisme de culoarea cuprului, p.t. 187°C, $[\alpha]_{Cu}$ + 315°; însoţeşte β, β-carotenul în diferite surse vegetale (morcov, uleiul de palmier):



ε, ε-*caroten* (sin. *izorenerialen*), p.t. 200°C, izolat din *Renaria japonica* și *Mycobacterium phlei*:



χ, ε-*caroten* (sin. *renerialen*), p.t. 185°C, izolat din *Reneria japonica*:



Derivați hidroxilați (sin. *xantofile*), în plante se găsesc adesea esterificați cu acizi grași superiori.

ψ,ψ-*caroten*-3-01 (sin. *licoxantină*), ace roșii violete, p.t. 168°C; se găsește în tomate, în *Solanum dulcamara*, ciuperci (*Polystigma rubrum*), *Shepherdia canadiensis*.

β, ψ-*caroten*-3'-01 (sin. *rubixantină*), ace roșii cu luciu de cupru, p.t. 160°C; se găsește în *Rosa canina, R. rubiginosa. Cuscula rubinclusa, C. salina*.

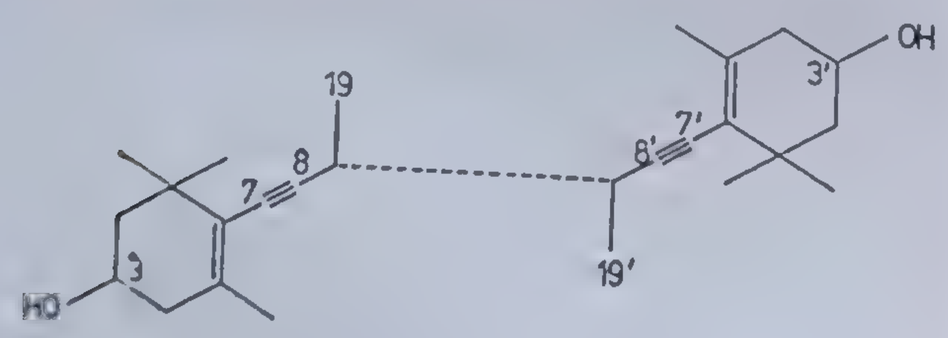
β, β-*caroten*-3-01 (sin. *criptoxantină*), prisme roșii violet, p.t. 169°C; se găsește în fructe, porumb, ardei roșu, mandarine, portocale, floarea soarelui.

ψ, ψ-*caroten*-3,3'-*diol* (sin. *licofilă*), ace violete, p.t. 179°C; se găsește în *Solanum dulcamara, S. lycopersicum*.

β, β-*caroten*-3,3'-*diol* (sin. *zeaxantină*), foițe portocalii, p.t. 216°C, $[\alpha]_C - 42°$; se găsește în porumb (*Zea mays*), fiind în general foarte răspîndit în fructe, frunze și flori; esterul palmitic, forma în care se găsește adesea în plante, se numește *fizalien*.

β, ε-*caroten*-3,3'-*diol* (sin. *luteină*), prisme roșii, p.t. 193°C, $[\alpha]_{Cd} + 16°$; este deosebit de răspîndit în toate țesuturile verzi, în flori, petale și polen, fructe, alge, bacterii, gălbenuș de ou, ovare, fiind prezent în plante adesea sub forma dipalmitatului numit *helenien*.

7,7'- 8,8'-*tetradehidro*-β,β-*caroten*-3,3'-*diol* (sin. *alloxantină*), izolat din alge din clasa *Cryptophyceae*.



Oxizi

1. *Epoxizi*, se găsesc în special în flori, dar se pot obține și sintetic prin acțiunea peracizilor asupra c., în care caz se oxidează exclusiv legătura dublă din ciclul β-ononic, dînd mono- sau diepoxizi.

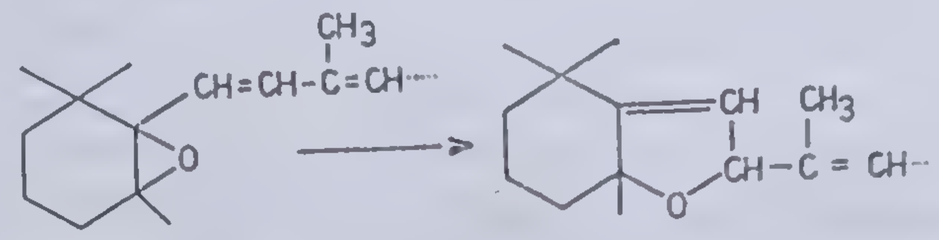
5,6-*epoxi*-β,β-*caroten*, foițe portocalii, p.t. 160°C, izolat din *Capsicum annuum*.

5,6-*epoxi*-β,ε-*caroten*, foițe roșu gălbui, p.t. 175°C, izolat din *Ranunculus acer*.

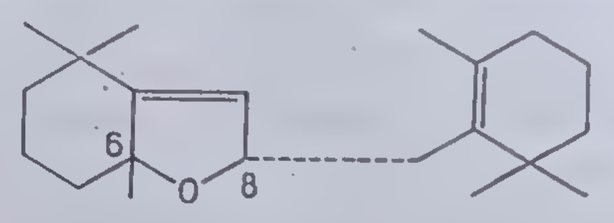
5,6-*epoxi*-β,β-*caroten*-3,3'-*diol* (sin. *anteraxantină*), p.t. 207°C izolat din *Lilium tigrinum*.

5,6-*epoxi*-β,ε-*caroten*-3,3'-*diol* (sin. *eloxantină*), p.t. 102°C, $[\alpha]_{Cd} + 225°$, izolat din *Elodea canadensis* și crizanteme.

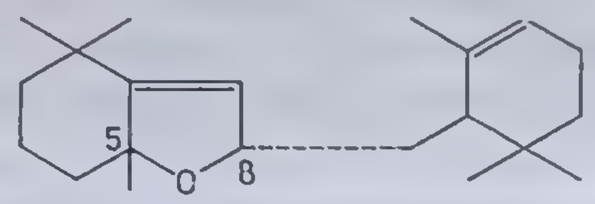
2. *Oxizi furanoidici*, se sintetizează prin izomerizarea epoxizilor sub acțiunea acizilor slabi; reacția reprezintă foarte probabil calea prin care acest tip de oxizi se formează și în natură:



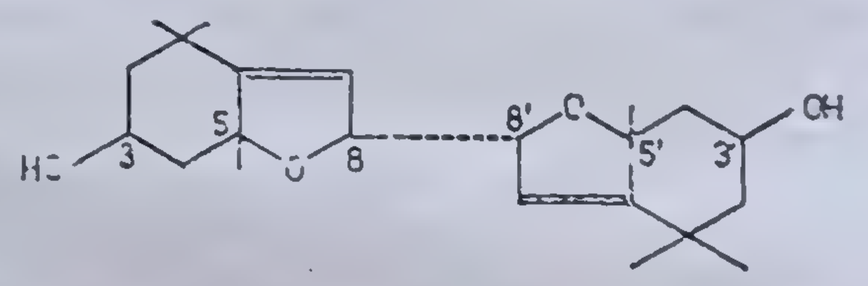
5,8-*epoxi*-β, β-*caroten* (sin. *citroxantină*), plăci galben-portocalii, p.t. 167°C; se izolează din portocale și alte citrice:



5,8-epoxi-β, ε-*caroten* (sin. *flavocrom*), foițe galbene. p.t. 189°C, din *Ranunculus acer*:

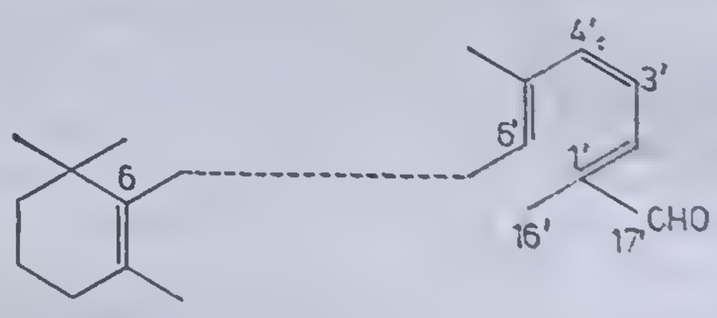


5, 8, 5', 8'-*diepoxi*-β, β *caroten*-3,3'-*diol* (sin. *auroxantină*), ace galbene aurii, p.t. 203°C, din *Viola tricolor*:



Aldehide și cetone, se cunosc relativ puține în natură.

3', 4'-*didehidro*-β, ψ-*caroten*-17'-*al*, izolat din microorganisme:



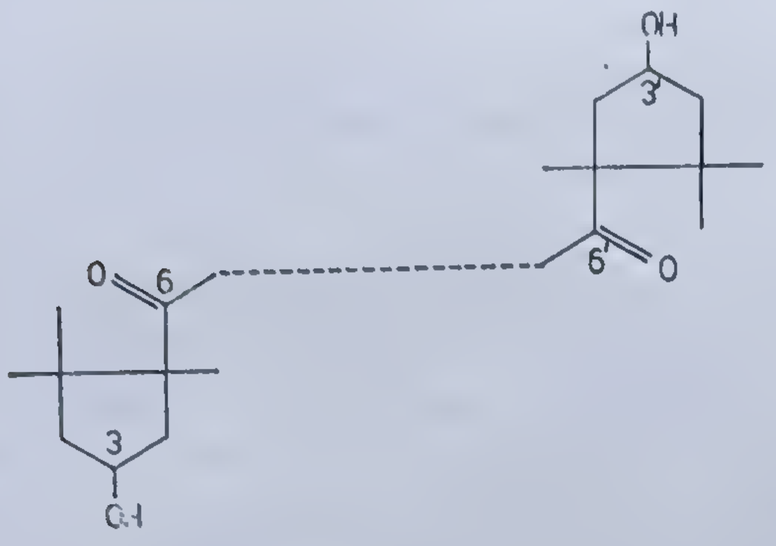
-β,β-*caroten*-4,4'-*dionă* (sin. *cantaxină*), prisme violet închis p.t. 213°C, izolată din *Cantharellus cinnabarinus*.

Hidroxi-cetone

β,β,-*caroten*-3,3'-*diol*-4,4'-*dionă* (sin. *astaxantină*), plăcuțe roșii, p.t. 216°C, izolată din crustacee, în care apare sub forma unei cromoproteide, *ovoverdina*, de culoare verde-brună, dar se găsește și în animale superioare.

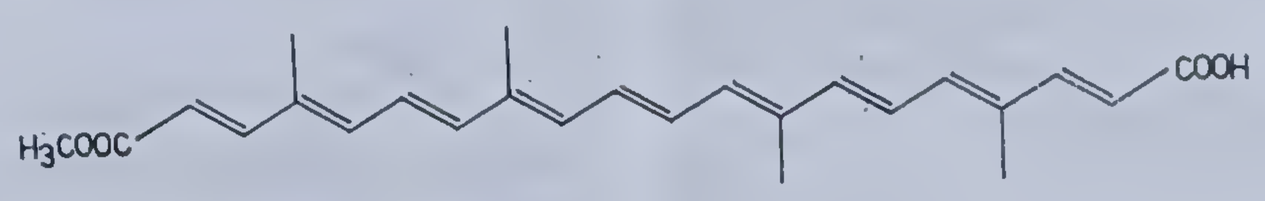
β, *k*-*caroten*-3,3'-*diol*-6'-*onă* (sin. *capsantină*), ace roșii, p.t. 178°C, $[\alpha]_{Cu} - 70°$, se găsește în *Capsicum annuum* și în diferite flori și fructe:

k,k-caroten-3,3'-diol-6,6'-dionă (sin. *capsorubină*), ace roşii violete, p.t. 201°C, se găseşte în *Capsicum annuum*, coaja unor fructe, flori, în special specii de *Lilium*:

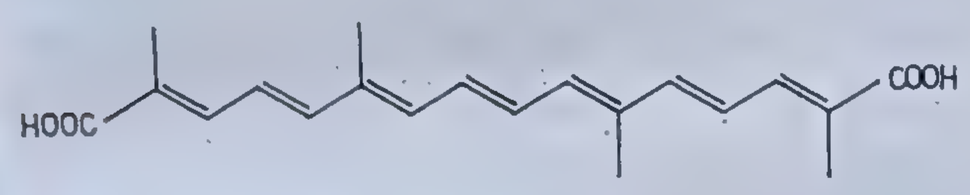


Acizi cu mai puţin de 40 de atomi de carbon.

Bixină, $C_{25}H_{33}O_4$, colorant galben izolat din *Bixa orellana*:



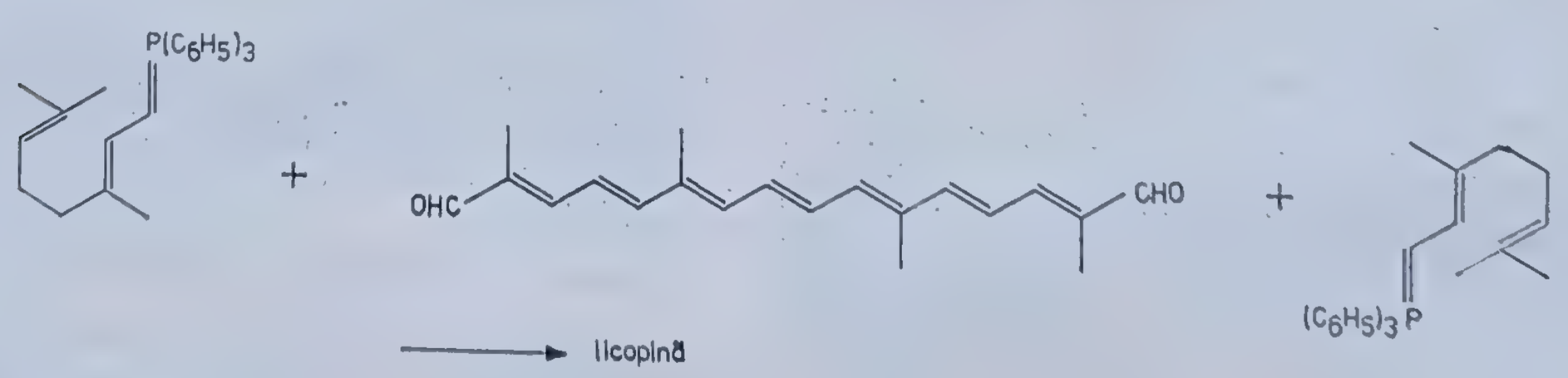
Crocetină, $C_{20}H_{24}O_4$, sub forma diesterului cu gentiobioză în *Crocus sativus*:



Proprietăţi fizice şi chimice. Hidrocarburile sînt solubile în benzen, cloroform, eter etilic, sulfură de carbon, grăsimi, puţin solubile în acetonă, eter de petrol, benzină. **C.** cu grupări funcţionale oxigenate au o afinitate crescută faţă de solvenţii hidroxilaţi.

25 nm la furanoxizi). În spectrometria de masă de valoare analitică sînt în special fragmentele M-92 şi M-106 atribuite eliminării de toluen şi xilen din lanţul polienic; grupările terminale ciclice au în schimb o stabilitate remarcabilă, singurele fragmentări importante în acest caz fiind reacţia retro-Diels-Alder a 4,5-dienelor şi reacţiile ciclului furanoxidic. **C.** prezintă posibilităţi de izomerie *cis-trans*. **C.** naturale au în general configuraţia *trans*-totală, existînd totuşi şi cîţiva izomeri *cis*, cum ar fi *prolicopina* izolată din anumite soiuri de tomate. La fel *bixina* apare în natură în forma labilă *cis* (probabil la legătura dublă γδ faţă de carboxil), care poate fi uşor transformată în forma stabilă *trans*-totală (v. formula bixinei dată mai sus). Sub acţiunea unor agenţi chimici (acizi, iod) sau fizici (lumină, căldură), **c.** naturale pot fi parţial izomerizate, prezenţa conformaţie. *cis* putînd fi pusă în evidenţă pe cale spectrală. Hidrogenarea catalitică în prezenţă de Pt duce la perhidro-**c.**, reacţia putînd servi la determinarea numărului de legături duble. Produşi parţial hidrogenaţi se obţin în prezenţă de Ni Raney. **C.** se halogenează uşor. Prin iodurare se obţin derivaţi di- tri- şi tetra-iodurati. Oxidanţii puternici transformă **c.** în produşi de degradare care pot servi la stabiliri de structură.

Metode de obţinere. Majoritatea **c.** se obţin din surse naturale, prima operaţie fiind extracţia cu solvenţi potriviţi. Pentru punerea în libertate a **c.** din eventualii esteri (v. *Xantofile*), extractul dus la sec se saponifică, după care urmează o separare prin repartiţie între doi solvenţi nemiscibili, cu polarităţi diferite (ex. eter de petrol—metanol). Hidrocarburile trec în faza mai puţin polară, derivaţii oxigenaţi găsindu-se în cea mai polară. După aceasta, amestecurile obţinute se separă prin cromatografie pe coloană sau pe strat subţire. **C.** se obţin şi prin sinteze totale, schema cea mai des folosită fiind cea implicînd o reacţie Wittig între fosforanii corespunzători grupelor terminale şi o dialdehidă polienică.



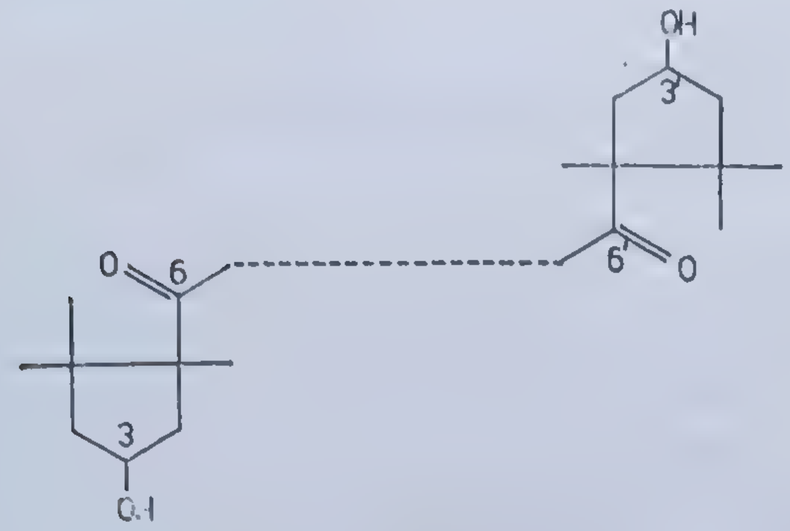
Unele **c.** sînt optic active; din cauza culorii intense a soluţiilor, activitatea optică se determină fie cu lampa de cadmiu, fie cu lumină roşie (linia C).

Din cauza sistemului de legături duble conjugate, **c.** absorb intens în domeniul vizibil, prezentînd 3—4 maxime caracteristice, deplasările acestora fiind indicii sigure ale unor modificări aduse sistemului polienic. Xantofilele au spectre aproape identice cu cele ale hidrocarburilor de bază, în timp ce **c.** carbonilate prezintă deplasări batocrome. Deplasări hipocrome apar în schimb la oxizi (cu 10 nm la epoxizi şi

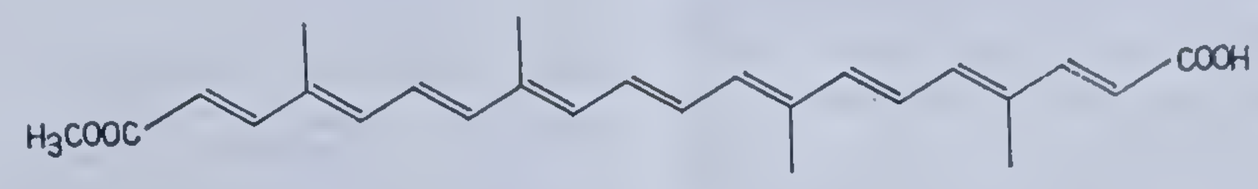
Rolul fiziologic. **C.** participă la procesul de fotosinteză, în unele procese de oxido-reducere, fototropism, fototaxii, reproducere, pot forma metaboliţi care să stimuleze sau să inhibe dezvoltarea organismelor. În organismul animal, **c.** joacă un rol important prin relaţiile cu vitamina A şi cu substanţele din retină.

Întrebuinţări. **C.**, avînd o putere de colorare mare şi fiind solubile în grăsimi, se folosesc drept coloranţi alimentari, îndeosebi pentru colorarea margarinei. Datorită efectului antioxidant joacă şi rolul de stabilizatori. În farmaceutică β-carotina se foloseşte ca provitamină A.

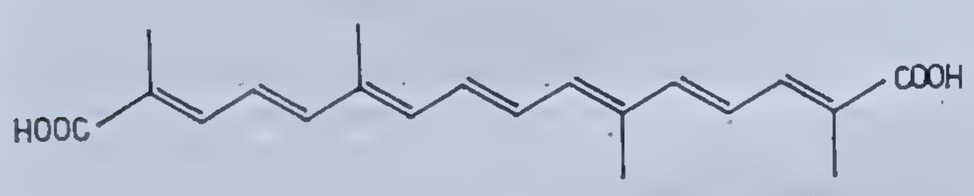
k,k-caroten-3,3'-*diol*-6,6'-*dionă* (sin. *capsorubină*), ace roşii violete, p.t. 201°C, se găseşte în *Capsicum annuum*, coaja unor fructe, flori, în special specii de *Lilium*:



Acizi cu mai puţin de 40 de atomi de carbon.
Bixină, $C_{25}H_{33}O_4$, colorant galben izolat din *Bixa orellana*:



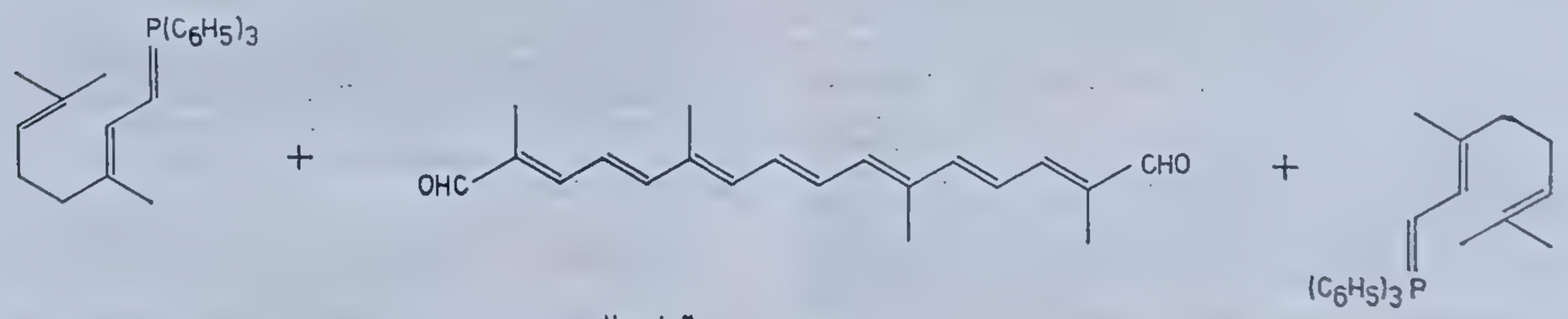
Crocetină, $C_{20}H_{24}O_4$, sub forma diesterului cu gentiobioză în *Crocus sativus*:



Proprietăţi fizice şi chimice. Hidrocarburile sînt solubile în benzen, cloroform, eter etilic, sulfură de carbon, grăsimi, puţin solubile în acetonă, eter de petrol, benzină. **C.** cu grupări funcţionale oxigenate au o afinitate crescută faţă de solvenţii hidroxilaţi.

25 nm la furanoxizi). În spectrometria de masă de valoare analitică sînt în special fragmentele M-92 şi M-106 atribuite eliminării de toluen şi xilen din lanţul polienic; grupările terminale ciclice au în schimb o stabilitate remarcabilă, singurele fragmentări importante în acest caz fiind reacţia retro-Diels-Alder a 4,5-dienelor şi reacţiile ciclului furan-oxidic. **C.** prezintă posibilităţi de izomerie *cis-trans*. **C.** naturale au în general configuraţia *trans*-totală, existînd totuşi şi cîţiva izomeri *cis*, cum ar fi *prolicopina* izolată din anumite soiuri de tomate. La fel *bixina* apare în natură în forma labilă *cis* (probabil la legătura dublă γδ faţă de carboxil), care poate fi uşor transformată în forma stabilă *trans*-totală (v. formula bixinei dată mai sus). Sub acţiunea unor agenţi chimici (acizi, iod) sau fizici (lumină, căldură), **c.** naturale pot fi parţial izomerizate, prezenţa conformaţie *cis* putînd fi pusă în evidenţă pe cale spectrală. Hidrogenarea catalitică în prezenţă de Pt duce la perhidro-**c.**, reacţia putînd servi la determinarea numărului de legături duble. Produşi parţial hidrogenaţi se obţin în prezenţă de Ni Raney. **C.** se halogenează uşor. Prin iodurare se obţin derivaţi di-, tri- şi tetra-iodaţi. Oxidanţii puternici transformă **c.** în produşi de degradare care pot servi la stabiliri de structură.

Metode de obţinere. Majoritatea **c.** se obţin din surse naturale, prima operaţie fiind extracţia cu solvenţi potriviţi. Pentru punerea în libertate a **c.** din eventualii esteri (v. *Xantofile*), extractul dus la sec se saponifică, după care urmează o separare prin repartiţie între doi solvenţi nemiscibili, cu polarităţi diferite (ex. eter de petrol—metanol). Hidrocarburile trec în faza mai puţin polară, derivaţii oxigenaţi găsindu-se în cea mai polară. După aceasta, amestecurile obţinute se separă prin cromatografie pe coloană sau pe strat subţire. **C.** se obţin şi prin sinteze totale, schema cea mai des folosită fiind cea implicînd o reacţie Wittig între fosforanii corespunzători grupelor terminale şi o dialdehidă polienică.



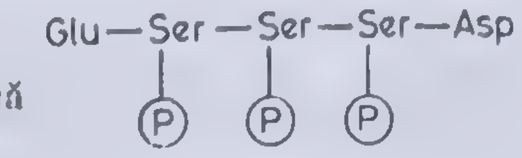
Unele **c.** sînt optic active; din cauza culorii intense a soluţiilor, activitatea optică se determină fie cu lampa de cadmiu, fie cu lumină roşie (linia C).

Din cauza sistemului de legături duble conjugate, **c.** absorb intens în domeniul vizibil, prezentînd 3—4 maxime caracteristice, deplasările acestora fiind indicii sigure ale unor modificări aduse sistemului polienic. Xantofilele au spectre aproape identice cu cele ale hidrocarburilor de bază, în timp ce **c.** carbonilate prezintă deplasări batocrome. Deplasări hipsocrome apar în schimb la oxizi (cu 10 nm la epoxizi şi 25 nm la furanoxizi). În spectrometria de masă de valoare analitică sînt în special fragmentele M-92 şi M-106 atribuite eliminării de toluen şi xilen din lanţul polienic; grupările terminale ciclice au în schimb o stabilitate remarcabilă, singurele fragmentări importante în acest caz fiind reacţia retro-Diels-Alder a 4,5-dienelor şi reacţiile ciclului furan-oxidic. **C.** prezintă posibilităţi de izomerie *cis-trans*. **C.** naturale au în general configuraţia *trans*-totală, existînd totuşi şi cîţiva izomeri *cis*, cum ar fi *prolicopina* izolată din anumite soiuri de tomate. La fel *bixina* apare în natură în forma labilă *cis* (probabil la legătura dublă γδ faţă de carboxil), care poate fi uşor transformată în forma stabilă *trans*-totală (v. formula bixinei dată mai sus). Sub acţiunea unor agenţi chimici (acizi, iod) sau fizici (lumină, căldură), **c.** naturale pot fi parţial izomerizate, prezenţa conformaţie *cis* putînd fi pusă în evidenţă pe cale spectrală. Hidrogenarea catalitică în prezenţă de Pt duce la perhidro-**c.**, reacţia putînd servi la determinarea numărului de legături duble. Produşi parţial hidrogenaţi se obţin în prezenţă de Ni Raney. **C.** se halogenează uşor. Prin iodurare se obţin derivaţi di-, tri- şi tetra-iodaţi. Oxidanţii puternici transformă **c.** în produşi de degradare care pot servi la stabiliri de structură.

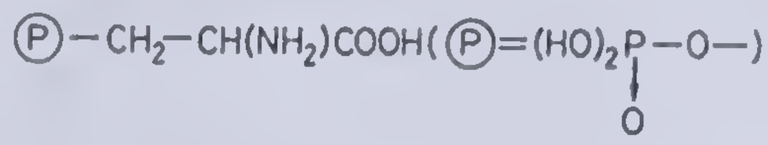
Rolul fiziologic. **C.** participă la procesul de fotosinteză, în unele procese de oxido-reducere, fototropism, fototaxii, reproducere, pot forma metaboliţi care să stimuleze sau să inhibe dezvoltarea organismelor. În organismul animal, **c.** joacă un rol important prin relaţiile cu vitamina A şi cu substanţele din retină.

Întrebuinţări. **C.**, avînd o putere de colorare mare şi fiind solubile în grăsimi, se folosesc drept coloranţi alimentari, îndeosebi pentru colorarea margarinei. Datorită efectului antioxidant joacă şi rolul de stabilizatori. În farmaceutică β-carotina se foloseşte ca provitamină A.

CASEINĂ, fosfoproteidă (v. *Proteide*) caracteristică laptelui. Este proteina principală din laptele rumegătoarelor, în timp ce în cel provenit de la carnivore sau în laptele uman predomină albuminele şi globulinele. Reprezintă 78% din totalul compuşilor cu azot din laptele de vacă. Între c. de diferite proveniențe apar unele diferențe. C. din laptele de iapă are 16,2—16,4% azot, iar cea din laptele de vacă 15,7% azot. C. se găseşte în lapte sub forma unor micelii alcătuite din diferite tipuri de c.. Atunci cînd se vorbeşte despre c., fără alte precizări, datele se referă la acest complex de c. În molecula c. intră toţi aminoacizii esenţiali (v. *Aminoacizi*), aşa cum reiese din analiza unui lapte de vacă, ale cărei rezultate sînt exprimate în moli de aminoacid în 10^5 g proteină: Glu (152), Leu + Ile (117), Pro (92), Val (61), Ser (60), Lys (56), Asp (53), Thr (41), Ala (36), Tyr (35), Phe (30), Gly (27), Arg (24), His (20), Met (19), Trp (6) şi Cys(3). Lanţurile polipeptidice pe care le formează aminoacizii, datorită conţinutului bogat în prolină, au un procentaj mic de structură α-helicoidală (v. *Proteine*). Conţinutul în fosfor al c. este de cca 0,85%, acesta intrînd în moleculă sub forma acidului fosforic (80%) şi a acidului pirofosforic (20%). Legătura între partea proteică şi acidul fosforic se face prin intermediul serinei şi în parte a treoninei, prin angajarea unor legături esterice. C. conţine şi un oligozaharid format din D-galactoză, *N*-acetil-D-galactozamină şi acid *N*-acetilneuraminic. C. obţinută din lapte este un sistem complex. Primele fracţiuni separate prin electroforeză au fost α-, β- şi γ-c., reprezentînd 45—63%, 19—28%, respectiv 3—7%. Ele diferă prin masa mol. (27 000, 24 000 respectiv 30 000), conţinut în fosfor (1%, 0,6% şi 0,11%) şi aminoacizi. α-C. de ex. este mai săracă în prolină şi mai bogată în acid aspartic decît β-c. Din α-, β- şi γ-c., prin combinarea cromatografiei cu electroforeza, s-au izolat mai multe subfracţiuni. Datorită şi polimorfismului genetic sînt cunoscute numeroase tipuri de c. C. principale sînt α_{S_1}-c., β-c. şi ϰ-c., care în laptele de vacă se găsesc în raportul 55%, 30% şi 15%, restul formînd grupa c. minore (α_{S_2}, α_{S_3}, γ etc.). α_{S_1}-c.., cu masa mol. 33 000, este formată din 199 aminoacizi cu secvenţa cunoscută. Din cele 16 resturi de serină, jumătate sînt esterificate cu acid fosforic. β-A^2-c., o variantă de tip β, are masa mol. 24 400 şi conţine 209 aminoacizi, a căror succesiune a fost stabilită. Partea bogată în serină din lanţul polipeptidic este asemănătoare celei din α_{S_1}-c. ϰ-C.., masa mol. 19 023, formată din 169 aminoacizi, prezintă două regiuni distincte: partea *N-terminală* formată din 105 aminoacizi în marea majoritate „hidrofobi" şi cea *C*-terminală, cu un caracter pronunţat hidrofil adus de prezenţa resturilor de serină, treonină, acid asparagic şi acid glutamic. ϰ-C. conţine întreaga cantitate de zaharide ce intră în compoziţia c. Diferite tipuri de c. se leagă între ele prin forţe van der Waals, punţi de hidrogen şi la nivelul resturilor fosfoserinice, mai ales, prin intermediul ionilor de calciu formînd un complex c.-calciu cu o conformaţie globulară. Asocierea unui număr mare de asemenea sisteme complexe duce la formarea micelelor (diametrul cca 10^{-5} cm). În micele, c. hidrofobe sau partea lor hidrofobă se aşază preferenţial în nucleul micelei, iar cele hidrofile la suprafaţa ei alcătuită din 45% ϰ-c. şi 45% α_{S_1}-c. ϰ-C. joacă rolul de coloid protector determinant în menţinerea dispersiei coloidale din lapte. C., substanţă albă, $d = 1{,}26$, este insolubilă în apă, etanol sau eter. Are caracter amfoter, dînd săruri cu bazele (caseinaţi) sau cu acizii (săruri de caseiniu). P.i. la *p*H 4,6, pentru fracţiunile α-, β- şi γ-: 4,1; 4,5, respectiv 5,8—6. Caracterul slab acid e datorat mai ales resturilor de acid fosforic. Sărurile metalelor alcaline sînt solubile în apă. Sarea de calciu a c. ca şi a componenţilor ei — cu excepţia ϰ-c. — nu se dizolvă în apă. C. este relativ stabilă termic datorită procentajului redus de conformaţie α-helicoidală a lanţurilor polipeptidice şi a conţinutului redus de cisteină. C., prin hidroliză menajată în cataliză acidă, se scindează în peptide, între care şi unele de formă



O hidroliză mai avansată duce la fosfoserină:



Cheagul (sin. *renină*, *labferment*), enzimă proteolitică, acţionează asupra ϰ-c. din complexul de c., pe care o scindează la nivelul legăturii dintre aminoacizii 105—106 (Phe-Met), cu formarea para ϰ-c., insolubilă în apă, şi o glicopeptidă (masa mol. 7 500) solubilă. Ca urmare a îndepărtării restului hidrofil din ϰ-c., c. (complexul de c.) precipită. C. se metilează şi se acilează la nivelul grupărilor aminice sau hidroxilice libere şi se halogenează, reacţie ce implică resturile de tirozină. C. se obţine din lapte, prin precipitare, folosind diferiţi agenţi. Sub acţiunea labfermentului sau prin tratare cu o soluţie 40% de $CaCl_2$ se ajunge la *caseina cheag* (dulce). Precipitarea cu acizi duce la *caseina acidă*. Acizii se adaugă ca atare (acid lactic, acid acetic, HCl, H_2SO_4) sau sînt produşi *in situ*, printr-un proces fermentativ. Astfel, în tehnică, laptele smîntînit, care conţine maximum 0,05% grăsime, se încălzeşte la 23 — 35°C şi se însămînţează cu bacterii lactice. Închegarea durează 10—16 h. Coagulul încălzit la 45—50°C se mărunţeşte şi se deshidratează, ridicînd temperatura pentru 10—15 min la 65°C. Se spală cu apă, se centrifughează sau se presează, după care se usucă la 60°C. Purificarea se face prin dizolvare în alcalii şi precipitare cu apă. *Caseina Hammarsten* este o c. purificată prin dizolvări repetate în NaOH şi precipitări cu acid acetic. Una dintre metodele de determinare a c. din lapte se bazează pe reacţia biuretului (v. *Proteine*). Laptele se acidulează cu acid acetic la *p*H 4,5, precipitatul se spală cu apă, alcool şi eter, apoi se suspendă în apă şi se adaugă reactivul Gornall ($CuSO_4$, tartrat dublu de sodiu şi potasiu, Na_2CO_3, IK). Soluţia limpede, colorată, se fotometrează. C. este larg utilizată în industria alimentară şi la fabricarea unor produse farmaceutice. Din c. se obţin cleiuri cu mare putere adezivă folosite în industria lemnului şi hîrtiei. C. are întrebuinţări în industria textilă (apretare), industria pielăriei. Din c. se obţin fibre sintetice, care însă sînt relativ sensibile la umezeală şi lumină, mase plastice (galalitul) şi culorile de caseină. V. şi *Aminoacizi*; *Proteine*.

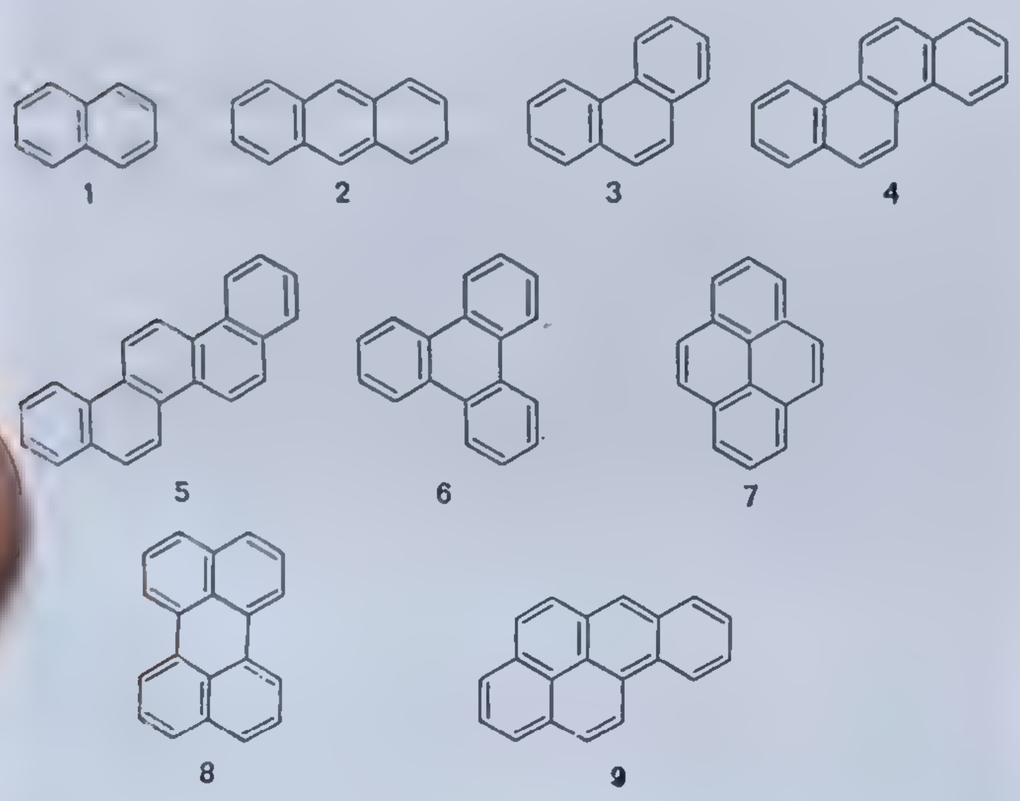
Bibl.: Cojocaru, C., Costin Gh., Marinescu, I., Opriş Şt., Oţel, I. şi Spătaru, N., *Valorificarea deşeurilor din industria alimentară*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1965; Topel, A., *Chemie u. Physik der Milch*, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1976; Dumitru, I. F., *Biochimie*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.

CASIOPEIU v. LUTEŢIU.

CASITERIT, SnO_2, dioxid de staniu, natural, masa mol. 150,70, cristalizat în sistemul tetragonal, clasa ditetragonal-bipiramidală, cristale, de obicei, mici, care totuşi uneori ating dimensiuni pînă la 10 cm, de culoare brun-închis pînă la negru de smoală, din cauza impurităţilor de Fe, Nb, Ta şi Mn; are luciu adamantin puţin gras, duritate 6—7, casant, clivaj imperfect, spărtură concoidală, *d* 6,8—7,0. Nu este magnetic, se aseamănă cu rutilul; în secţiuni şlefuite, subţiri, prezintă o structură zonară şi nu este atacat de acizi. Conţine 78,8% Sn. Încălzit la 1 127°C se descompune. Se întîlneşte în filoane hidrotermale şi în cavităţi, sub formă de cristale, bine dezvoltate, sau de granule neregulate, zăcămintele sale fiind legate genetic de rocile eruptive acide, mai ales granit. Apare şi în aluviuni. Zăcăminte de c. se găsesc

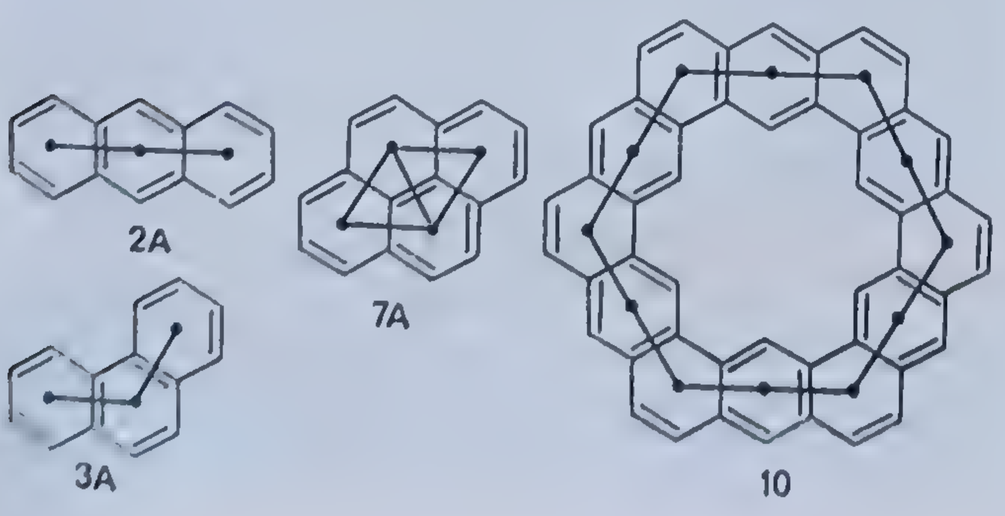
în Marea Britanie, Italia, Malaysia, Sumatra, Thailanda, R. P. Chineză, Bolivia, Nigeria, Zair, U.R.S.S. (Siberia de NE). Este cel mai important minereu de staniu (v. *Staniu*), fiind de fapt singura materie primă din care se extrage staniul industrial. Sin. *Dioxid de staniu*.

CATA-CONDENSARE, structură chimică policiclică în care nici un atom nu este comun la trei cicluri, însă ciclurile învecinate au cîte doi atomi comuni. Astfel naftalina **1**, antracenul **2**, fenantrenul **3**, crisenul **4**, picenul **5**, trifenilenul **6** sînt exemple de hidrocarburi aromatice policiclice cata-condensate. Cazul opus, al peri-condensării, apare atunci cînd există atomi comuni la trei cicluri, de ex. perilenul **7**, pirenul **8** şi hidrocarbura cancerigenă benzo[a]-piren **9**.



Toate hidrocarburile aromatice benzoide cata-condensate (catafuzene) avînd acelaşi număr de inele benzenice sînt izomere între ele; această regulă nu mai este valabilă la sistemele peri-condensate.

O definiţie bazată pe teoria grafurilor (A. T. Balaban şi F. Harary) permite o distincţie mai fină: graful dualist al unei hidrocarburi aromatice benzenoide policiclice constă din puncte înscrise în centrul fiecărui hexagon şi din linii care unesc centrele a două hexagoane condensate (adică hexagoane avînd doi atomi de carbon comuni). Cînd graful dualist este aciclic, sistemul este cata-condensat, de ex. **2A**, **3A**; cînd el posedă cicluri de trei puncte şi eventuale ramuri aciclice, sistemul este peri-condensat, ex. **7A**; cînd el are cicluri mai mari (eventual alături de triunghiuri şi de ramuri aciclice) sistemul este corona-condensat, de ex. kekulenul **10**. Graful dualist al sistemelor cata-condensate poate fi neramificat **1 — 5** sau ramificat **6**.



La hidrocarburile benzenoide cata-condensate neramificate cu n cicluri benzenice există (tabelul 1):

$(3^{n-2} + 2 \times 3^{(n-3)/2} + 1)/4$ izomeri pentru n par, şi

$(3^{n-2} + 4 \times 3^{(n-3)/2} + 1)/4$ izomeri pentru n impar

Tabelul 1

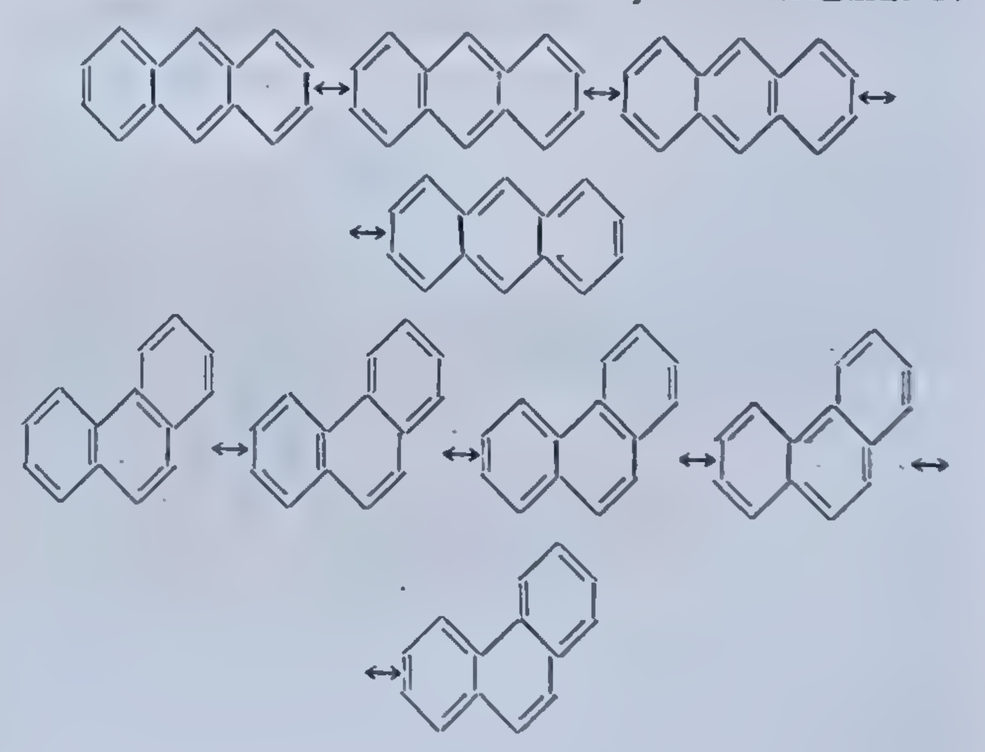
Numărul de izomeri pentru catafuzene neramificate, ramificate şi totale, avînd n inele benzenice condensate

n	Neramificate	Ramificate	Total
1	1	0	1
2	1	0	1
3	2	0	2
4	4	1	5
5	10	2	12
6	25	12	37
7	70	53	123

La sistemele cata-condensate, anelarea poate fi liniară (unghi de 180° între liniile grafului dualist ca în antracen, **2**), sau angulară (unghi de 120° ca în fenantren, **3**).

Numărul de structuri Kekulé pentru un sistem benzenoid cata-condensat se poate calcula algoritmic sau cu formule algebrice. Astfel se poate arăta că în seria cata-fuzenelor neramificate în care nu există decît condensări angulare, de ex. **1—3—4—5**, sau în seria [n] helicenilor **11**(n=**4**), **12**(n = **5**) etc., numărul de structuri Kekulé este dat de seria

Structurile Kekulé ale antracenului 2 şi fenantrenului 3.



Fibonacci (tabelul 2). Stabilitatea termică şi chimică mai mare a acestor catafuzene decît a catafuzenelor izomere cu condensare liniară, adică a [n] acenilor, de ex. **13** (n = **4**) se explică prin delocalizarea mai pronunţată (mai multe structuri Kekulé).

Tabelul 2

Numărul de structuri Kekulé pentru [n] aceni şi pentru [n] heliceni

n	[n] Aceni	[n] Heliceni
3	4 (2)	5 (3)
4	5 (13)	8 (4)
5	6	13 (5)
6	7	21
7	8	35

Pe baza grafului dualist se pot codifica structurile catafuzenelor neramificate utilizînd cifra 0 pentru condensarea liniară (180°) şi cifra 1 ori 2 pentru condensarea angulară (120° sau 240°), cu convenţia adoptării numărului minim rezultat din aceste cifre. Astfel de coduri pentru exemplele 2—3 şi 11—13 sînt 2(0); 3(1); 4(12); 5(121); 11(11); 12(111), 13(00). Numărul de structuri Kekulé este acelaşi la catafuzene neramificate izoterme ale căror coduri diferă prin înlocuirea cifrelor 1/2, de ex. 4 şi 11 au cîte 8 structuri Kekulé, iar 5 şi 12 au cîte 13 structuri Kekulé. V. şi *Grafuri*.

CATAFOREZĂ deplasare spre catod a particulelor coloide încărcate electric pozitiv. V. *Anaforeză, Electroforeză*.

CATALIZATORI, substanţe care, prin simpla lor prezenţă, în cantitate mică, într-un amestec de produse, determină reacţia chimică dintre ele (Berzelius, 1836), sau orice substanţe care schimbă viteza reacţiilor chimice fără ca ele să se regăsească în produsele finale (Ostwald, 1902). Aprofundarea cunoştinţelor referitoare la modul de acţiune a **c.** a arătat că aceştia pot determina numai reacţii termodinamic posibile şi nu modifică raportul vitezelor reacţiei directe şi inverse, dar accelerează stabilirea echilibrului termodinamic al procesului chimic catalizat. **C.** numai aparent nu iau parte la reacţiile chimice, în realitate procesul catalitic decurge pe căi noi, care necesită energii de activare mai mici. Aceasta explică de ce unii **c.** determină reacţii care nu au loc în absenţa lor sau faptul că aceleaşi substanţe participă la reacţii diferite pe **c.** diferiţi.

Folosirea în practică a **c.** este o preocupare străveche, aplicată cu mii de ani în urmă la fabricarea vinului sau săpunului. Este foarte probabil că modul de acţiune a **c.** nu era înţeles, cu toate că Aristotel, în *Meteorologia* scria: „Este clar că unele substanţe sînt active iar altele sînt pasive". Utilizarea acidului sulfuric pentru obţinerea eterului dietilic, descrisă de Geber (Djabir ibn Hayyan) în sec. al VIII-lea este considerată cea mai veche reacţie catalitică din chimia organică. La sfîrşitul sec. al XVIII-lea sînt descrise şi alte reacţii catalizate de acizi minerali, cum sînt esterificarea acizilor organici cu alcooli (Scheele, 1782) sau zaharificarea amidonului prin fierbere cu acid sulfuric diluat (Parmentier, 1781). Deshidratarea alcoolului etilic la etenă pe catalizatori oxidici (Priestley, 1778) sau dehidrogenarea etanolului la acetaldehidă (van Marum, 1796) reprezintă clase noi de procese catalitice descoperite în aceeaşi perioadă. În sec. al XIX-lea numărul reacţiilor catalitice descoperite creşte considerabil şi ca o consecinţă firească datează şi prima aplicaţie industrială a unui **c.** la oxidarea dioxidului de sulf, cu acid azotic, în prezenţa apei (Kuhlman, 1838). A urmat sinteza amoniacului (Haber, 1910), după care utilizarea industrială a **c.** s-a generalizat, astfel că, în prezent, peste 90% din procesele din industria chimică folosesc una sau mai multe trepte catalitice. Numărul mare de cercetări efectuate pînă în prezent au arătat că majoritatea elementelor chimice ca atare sau sub formă de compuşi chimici simpli sînt **c.** pentru un mare număr de reacţii chimice. **C.** utilizaţi industrial sînt însă în general amestecuri de substanţe, adesea cu compoziţie foarte complicată, rolul fiecărei componente nefiind întotdeauna elucidat. În unele cazuri, procesul catalitic are loc numai dacă în mediul de reacţie se adaugă un compus chimic numit cocatalizator, care împreună cu **c.** formează complexul activ (Polany, 1947). Se cunosc cazuri în care unii produşi de reacţie au proprietăţi catalitice şi procesul se autoaccelerează (v. *Autocataliză*).

Clasificare. După mecanismul de reacţie (v. şi *Cataliză*) **c.** sînt *homolitici*, cînd în urma interacţiunii dintre reactant şi **c.** se formează electroni cu spin liber, şi *heterolitici*, cînd interacţiunea primară reactant — **c.** conduce la formarea de molecule cu spin cuplat, fie prin perechea de electroni neparticipanţi ai **c.** sau reactantului, fie prin perechea de electroni formată la ruperea heterolitică a legăturilor în molecula reactantului (Roginski, 1949). **C.** homolitici activi în reacţii de oxidare, hidrogenare — dehidrogenare, desulfurare, conţin în compoziţia lor elemente de tranziţie, cu învelişuri *d* incomplete, dar de asemenea elemente cu învelişul *f* incomplet. Din punct de vedere chimic, **c.** din această clasă sînt metale, oxizi semiconductori, sulfuri metalice sau complecşi solubili ai metalelor. **C.** metalici utilizaţi sub formă de filme, site, granule, vapori sau fin dispersaţi pe suporţi, pînă la nivel atomic, acţionează prin reacţii de transfer electronic între molecula reactantului şi **c.**, ca urmare a faptului că legătura metalică nefiind localizată, electronii reţelei metalice se caracterizează prin mobilitate ridicată. Existenţa centrilor catalitic activi în metale este atribuită faptului că atomii superficiali din reţea au cifre de coordinaţie mai mici decît atomii din volum. Activitatea catalitică mare a clusterilor poate fi explicată prin creşterea numărului centrilor activi, ca urmare a creşterii raportului dintre atomii de suprafaţă şi cei din volum. **C.** semiconductori sînt constituiţi în general din oxizi metalici sau sulfuri metalice. Acţiunea lor catalitică se bazează pe mobilitatea ridicată a purtătorilor de sarcini în semiconductori (v. şi *Semiconductori*). Modificarea proprietăţilor catalitice ale oxizilor semiconductori prin adaosuri care schimbă proprietăţile electronice ale corpului solid au fost evidenţiate în numeroase cazuri în această clasă de **c.**, cu toate că reacţiile catalitice se efectuează pe solide care din punct de vedere al fizicii semiconductorilor sînt absolut impure, toate nivelele din ele fiind blocate şi degenerate şi teoretic introducerea în continuare de impurităţi nu poate influenţa proprietăţile lor semiconductoare. Legăturile de adsorbţie formate pe centrii activi ai **c.** semiconductori sînt probabil similare cu legăturile din combinaţiile complexe, avînd caracter donor-acceptor şi realizîndu-se prin intermediul dubletelor electronice neparticipante sau electronilor din legăturile π. Aplicarea conceptelor teoretice din domeniul complecşilor, conform cărora mecanismul conductibilităţii electrice are la bază reîncărcarea ionilor în cristal sub influenţa cîmpului liganzilor şi cîmpului cristalin, nu mai implică necesitatea utilizării teoriei benzilor, specifică semiconductorilor. **C.** complecşi sînt combinaţii ale metalelor tranziţionale, în general solubile în mediul de reacţie, de multe ori reactantul jucînd rol de ligand. În funcţie de modul în care se realizează transferul electronic între molecula reactantului şi centrul catalitic activ, se formează complecşi σ sau π. În acest caz centrul catalitic activ este un element tranziţional, aflat într-o stare anormală de valenţă şi avînd un număr de coordinaţie anormal, moleculele reactante constituind liganzi aflaţi în sfera de coordinare a centrului activ. **C.** heterolitici nu implică existenţa în compoziţia lor a elementelor tranziţionale şi în stare solidă sînt materiale izolatoare. O caracteristică comună a acestei clase de **c.** constă în faptul că posedă proprietăţi acido-bazice, care explică activitatea lor catalitică în reacţii de cracare, izomerizare, alchilare, dezalchilare, transalchilare, hidratare-deshidratare, polimerizare. În procesul catalitic iau parte atît centrii acizi Brönsted (v. *Acizi Brönsted*) cît şi centrii acizi Lewis (v. *Acizi Lewis*), principala funcţie a **c.** constînd în introducerea protonului sau ionului pozitiv în molecula reactantului, respectiv scoaterea protonului sau introducerea unui anion în molecula care reacţionează. Constanta k a vitezei de reacţie pentru procesul catalizat acidobazic se corelează prin relaţii simple cu constanta de ionizare K a acidului pentru reacţii în soluţie şi cu funcţia de aciditate Hammet, pentru reacţiile cu acizi solizi:

$$\lg k = \lg a + \alpha \lg K$$

$$\lg k = \lg a' + \alpha H_0.$$

în care, a, a' şi α sînt constante caracteristice structurii **c.** acid. În cazul **c.** acizi solizi, la reacţie pot participa simultan centri de diferite tării acide şi diferit distribuite în spaţiu. Corelaţiile cu activitatea catalitică sînt mult complicate de

constatarea că în multe cazuri distribuția tăriei acide joacă rol mai important decît numărul și tăria centrilor acizi. Din punct de vedere chimic, c. acizi sînt acizi minerali sau organici, rășini schimbătoare de cationi, cărbuni tratați la 573K, săruri metalice acide, silicoalumine naturale, oxizi metalici acizi (ZnO, Al_2O_3), oxizi micști ($SiO_2 - Al_2O_3$, $SiO_2 - TiO_2$). C. bazici sînt hidroxizi, rășinile schimbătoare de anioni, cărbuni activi tratați la 1173K, săruri metalice alcaline, oxizi metalici alcalini (Na_2O, MgO, CaO) sau oxizi micști ($SiO_2 - MgO$). Posibilități mari de variație în acest domeniu sînt date de oxizii micști, care pot conduce la un număr aproape nelimitat de compoziții și structuri. Mai importantă din punct de vedere practic este seria de oxizi micști pe bază de $SiO_2 - Al_2O_3$ (v. *Zeoliți*), în care tetraedrii de AlO_4 sînt înconjurați în rețeaua cristalină de tetraedrii SiO_4. Fiecare anion din grupele AlO_4 posedă un exces de sarcină negativă de $-0{,}25\ e$, care, dacă este neutralizată cu un proton, acesta este mai mobil și implicit mai acid decît protonul grupei hidroxil. În structura oxizilor micști $SiO_2 - Al_2O_3$ atomii de aluminiu pot substitui izomorf atomii de Si, fiind deci tetracoordinați, sau pot fi plasați ca grupări terminale, coordinați cu grupe hidroxilice și molecule de apă, astfel că se produce o hexacoordinare normală. Cele două tipuri de atomi de Al din rețeaua silico-aluminaților au caracteristici acide diferite. Neutralizarea încărcării electrice a atomilor de Al cu cationi polivalenți implică mai mulți tetraedri și întinderea valențelor creează cîmpuri electrostatice, responsabile de modificarea proprietăților catalitice ale acidului solid. Variația raportului SiO_2/Al_2O_3 în cristal determină modificarea proprietăților catalitice, atît ca urmare a schimbării numărului centrilor cu sarcină electrică, reprezentați de atomii de Al, cît și datorită modificării distanțelor dintre tetraedrii de AlO_4^-. Activitatea și mai ales selectivitatea acestor c. este determinată de asemenea de forma și dimensiunile canalelor din silico-aluminat. Clasificarea c. în omogeni și heterogeni prezintă o importanță mai ales practică. C. omogeni sînt dispersați la scară moleculară, formînd o fază unică cu reactantul. Avantajele principale ale c. omogeni constau în vitezele mari de reacție, datorate gradului avansat de dispersie a substanței active în mediul de reacție și specificității ridicate care caracterizează procesele omogene. Posibilități nebănuite în domeniul c. omogeni au deschis progresele realizate în sinteza și studiul complecșilor metalici solubili. C. este heterogen cînd nu se găsește în aceeași fază cu sistemul chimic asupra căruia acționează și formează o fază distinctă, de obicei solidă. C. heterogeni prezintă avantajul că pot fi separați fără dificultate din mediul de reacție, procesele pot fi continue, iar efectele termice ale reacțiilor chimice sînt ușor de preluat. Heterogenizarea c. omogeni prin legarea c. omogen pe un suport potrivit dă posibilitatea îmbinării avantajelor celor două tipuri de catalizatori și implicit realizarea de procedee catalitice cu performanțe ridicate. O însumare a avantajelor c. omogeni și heterogeni se obține într-o măsură încă mai mare în cazul c. pe bază de zeoliți, care, datorită caracteristicilor lor, pot fi considerați ca „lichide cristaline". După proveniență, c. sînt naturali și sintetici. Clasificările după metodele de preparare sau după forma c. sînt mai puțin cuprinzătoare și în consecință mai puțin utile. C. organici constituiți exclusiv din substanțe organice aparțin fie c. homolitici, cînd sînt utilizați semiconductorii organici, fie c. heterolitici, în cazul rășinilor schimbătoare de ioni sau cărbunilor sulfonați. C. enzimatici se bazează pe punerea în valoare a acțiunii catalitice a enzimelor, proteine naturale sau combinații complexe cuplate cu proteine (v. *Enzime*). Aceștia posedă activitate catalitică ridicată, acționează la temperatura și presiunea mediului ambiant și au o specificitate aproape absolută, catalizînd adesea o singură reacție chimică sau acționînd asupra unei singure funcțiuni chimice. Posibilitatea utilizării practice, pe scară largă, a c. enzimatici s-a conturat odată cu elaborarea de procedee economice de obținere, separare, purificare și imobilizare a enzimelor. În special imobilizarea enzimelor pe materiale solide, care a condus la heterogenizarea c. enzimatici și deci la posibilitatea utilizării repetate a enzimelor, în procese continui, a reprezentat saltul calitativ de la tehnicile utilizabile în laborator la aplicațiile practice industriale. Imobilizarea enzimelor se poate face mecanic, prin incluziune în rețele tridimensionale de polimeri sau zeoliți, prin adsorbție pe suporți potriviți, prin interacțiuni variate, ca forțe van der Waals, legături de hidrogen, legături ionice, transfer de sarcină, chemosorbție, sau prin legături covalente, care se realizează între grupele active ale suportului și grupele funcționale ale enzimei. Imobilizarea pe suporți solizi nu trebuie să conducă la blocarea centrului activ al enzimei, care are drept consecință inactivarea sa.

Metode de obținere. Scopul principal al dezvoltărilor teoretice din domeniul c. a fost elaborarea unor criterii științifice de obținere a c. potriviți pentru un proces dat sau, cum se obișnuiește să se spună în ultimul timp, „proiectarea c." (Dowden, 1968). Trebuie menționat însă că, pînă în prezent, majoritatea c. au fost elaborați prin încercări de laborator, adesea cu caracter empiric. Etapele principale în proiectarea c. constau în analiza mecanismului și termodinamicii procesului chimic care urmează a fi realizat și, pe această bază, stabilirea modelului procesului, care de cele mai multe ori constă dintr-o succesiune de reacții paralele și consecutive. Funcția c. este de a accelera reacțiile dorite dacă procesul omogen este prea lent și de a reduce sau împiedica reacțiile secundare, nedorite, și se bazează pe proprietățile catalitice cunoscute în prezent, ale elementelor și combinațiilor chimice simple ale acestora, prezentate în tabelul alăturat. Existența mai multor tipuri de reacții în modelul unui proces chimic conduce la necesitatea utilizării unui număr corespunzător de faze catalitic active, specifice fiecărui proces elementar și, implicit, la conceptul de c. multifuncționali, care se bazează pe următoarele ipoteze:

1. Activitatea catalitică a fiecărei faze este unică.
2. Elementele și compușii chimici pot fi împărțiți în clase, astfel încît membrii fiecărei clase catalizează același tip de reacție. În interiorul fiecărei clase, membrii pot fi aranjați în ordinea creșterii activității catalitice pentru reacția considerată. Cele mai multe elemente aparțin la mai multe clase, dar în general există o activitate tipică dominantă iar activitatea atipică poate fi minimizată prin procedee adecvate.
3. Există o clasă de substanțe active specifice pentru fiecare treaptă a procesului.
4. Clasele de substanțe active alese pentru diferitele trepte ale procesului trebuie să fie compatibile.
5. Fazele selectate trebuie să-și mențină activitatea specifică în c. finit.

Grupul de faze selectat trebuie să se apropie cît mai mult posibil de condițiile de mai sus pentru a obține c. cu proprietățile dorite. Se menționează că întrucît cele mai multe elemente și combinații simple aparțin la mai multe clase, soluția căutată nu este unică, existînd întotdeauna mai mulți c. potriviți pentru același proces. Selectarea c. optim rămîne în continuare o problemă care se rezolvă prin încercări de laborator. Proiectarea c. multifuncțional depinde de asemenea de cunoașterea factorilor care contribuie la activitatea catalitică a unui compus chimic și care, în absența limitărilor difuzionale, se referă la suprafața totală a c. măsurată ca suprafață specifică și sub aspect mai general de proprietățile texturale ale c., de proprietățile chimice intrinseci ale fazei active, respectiv de proprietățile sale catalitice, de fețele cristaline expuse pe care are loc actul catalitic sau de numărul de coordinație al atomilor suprafeței c. și, în sfîrșit, de mărimea și concentrația defectelor de structură asociate cu centrii catalitic activi. Aceste variabile nu sînt independente, de exemplu suprafața și numărul centrilor activi cresc împreună, dar se presupune că proprietățile catalitice intrinseci ale fazei active nu depind de dimensiunile particulei de c., ceea ce nu este însă întotdeauna adevărat. Metodele de preparare a c. trebuie să țină cont de varietatea mare a acestora și de condi-

ţiile impuse la alegerea c. pentru un proces dat, ca şi de condiţiile suplimentare impuse pentru c. utilizaţi industrial, condiţii care se referă la forma şi dimensiunile granulelor de c., rezistenţa lor mecanică şi la temperatură, stabilitatea în timp, omogenitatea întregii mase de c., economicitatea procesului de fabricare în corelaţie cu puritatea necesară a produsului final. C. omogeni sînt în general substanţe simple, ale căror metode de prepararesînt descrise la fiecare element, sau complecşi metalici (v. *Complecşi*). Metalele mai frecvent utilizate pentru prepararea de complecşi solubili, catalitic activi, sînt Fe, Co, Ni, V, Ti sau metalele nobile Ir, Pt, Pd, Rh sau Ru, iar ca liganzi molecule simple H_2O, CO, N_2 sau sub-

Tabelul 1

Proprietăţile catalitice ale elementelor chimice şi compuşilor chimici simpli

Elementul chimic sau compusul chimic	Forma sub care se utilizează	Principalele reacţii catalizate
1	2	3
Li	Li metalic	Reacţii de ciclizare a olefinelor, izomerizări *cis-trans*.
	Li dispersat în eter sau hidrocarburi	Reacţii de ciclizare a olefinelor, polimerizări ale monomerilor vinilici, olefinelor şi dienelor.
	Li/Al_2O_3	Izomerizarea dublei legături olefinice.
Alchil-Li	Soluţii în hidrocarburi	Reacţii de polimerizare şi copolimerizare.
LiH	Soluţii în hidrocarburi	Sinteze de amine din olefine şi NH_3.
Săruri de Li(LiCl, LiF, Li_3PO_4, Li_2CO_3)	În soluţie sau depus pe suporţi inerţi	Schimb izotopic H→D. Hidrogenarea olefinelor. Izomerizarea *anti-sim*. Izomerizarea oxidului de propenă la alcool alilic, reacţii de condensare, reacţii de halogenare a Si.
Na	Na/Al_2O_3	Izomerizări *cis-trans* ale dublelor legături C=C, hidrogenarea olefinelor, ciclizări de olefine, polimerizări de olefine şi diene
	$NaNH_2$	
	Sodiu topit	
	Dispersii de Na în solvenţi organici	
NaH	Soluţii în pentan	Reacţii de schimb izotopic.
		Sinteza aminelor din olefine şi NH_3, reacţii de alchilare a. olefinelor.
Alchil-Na	Soluţii în solvenţi organici	Reacţii de alchilare a olefinelor.
RO-Na	Soluţii în alcooli	Polimerizarea legăturii C=C.
		Izomerizări, racemizări, reacţia NH_3 cu olefine.
NaOH	Depus pe suporţi inerţi în soluţie	Adiţii la tripla legătură —C ≡ C— de HCN, CH_3OH, condensări aldolice, condensări la grupările epoxi sau lactone, condensări de aldehide cu formarea legăturilor C—C şi C=C.
Săruri de sodiu (NaCl, Na_2CO_3)		Decarboxilări.
K	K metalic sau sub formă de amidură	Izomerizarea dublei legături, izomerizări *cis-trans*, polimerizări şi copolimerizări la dubla legătură C=C, sinteze de amine din NH_3 şi olefine, alchilări cu olefine, reacţii de schimb izotopic, dehidrocondensări.
KOH, ROK, K_2CO_3, KCl, KCN	Soluţii în solvenţi organici sau ca atare	Izomerizări de legături multiple C—C, izomerizări *sin-anti*, racemizări, polimerizări ale olefinelor, condensări la legăturile C=C, —C≡C—, condensări aldolice, reacţii de schimb izotopic, condensări cu formare de legături C—C, C=C, deshidratări, gazeificare cărbuni.
Rb	Metal sau sub formă de amalgam	Izomerizări *cis-trans*, polimerizări ale olefinelor şi dienelor, alchilări cu olefine.
RbOH, RbCl	Substanţă activă depusă pe suport de SiO_2	Condensări cu formare de legături C = C, reacţii de descompunere.
Cs	Dispersie în solvent, derivaţi aril-Cs şi alchi-Cs	Polimerizări ale olefinelor, dienelor, stirenului.
CsOH	Substanţă activă depusă pe suport (SiO_2, asbest)	Reacţii de condensare ale olefinelor (acetaldehidă + formaldehidă la acroleină).
Be	Alchil şi aril-Be	Polimerizări ale olefinelor, copolimeri vinilici.
Săruri de Be	$BeCl_2$, $BeSO_4$, $Be_3(PO_4)_2$	Copolimeri vinilici, policondensări, sinteze de mercaptan din olefine şi H_2S, deshidratări, esterificări.
$Be(OH)_2$, BeO	În solvenţi organici sau depuşi pe suporţi	Polimerizarea oxidului de etenă, esterificări, descompunerea oxizilor de azot în N_2 şi O_2.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
Mg	Dispersie în monomer sau depus pe suport	Polimerizarea acrilonitrilului. Alchilări cu olefine şi dehidrociclizări.
Compuşi organomagnezieni	Sub formă de complecşi sau în solvenţi organici	Polimerizarea olefinelor, dienelor, monomerilor vinilici, oxidului de etilenă
$MgSO_4$	În soluţie apoasă Depus pe suport	Izomerizări ale terpenelor, transformarea oxidului de propenă în alcool alilic, deshidratarea alcoolilor la olefine, reacţii de clorurare a acetilenei, parafinelor şi policondensări, deshidratări (monoetanolamină la piperazină)
Acetat de Mg, naftenaţi de Mg	Substanţă activă depusă pe suporţi	Sinteza acetatului de vinil din acetilenă şi acid acetic, esterificări, descompunerea hidroperoxizilor, oxidarea hidrocarburilor.
$Mg(OH)_2$, MgO	În soluţie sau depuşi pe suporţi	Policondensarea CH_2O, polimerizarea oxidului de etenă, conversia gazului de sinteză la hidrocarburi, condensarea alcoolilor, aldehidelor şi cetonelor cu formare de legături C—C, alchilări cu alcooli, esterificări, descompunerea apei oxigenate şi oxizilor de azot, dehidrogenarea parafinelor, deshidratări de alcooli, transformarea etanolului în butadienă.
Ca, CaH_2	Aliaje cu Li, hidroxiamida de Ca	Polimerizări de diene, hidrogenarea olefinelor, aromatizarea olefinelor.
Săruri organice de Ca	În soluţii de solvenţi organici	Condensări de alcooli, descompunerea hidroperoxidului de tetralină, dehidrogenări, aromatizări.
CaO, săruri anorganice de Ca		Izomerizări *cis-trans*, polimeri, copolimeri, policondensarea CH_2O, hidratarea oxidului de propenă, halogenarea olefinelor şi acetilenelor, alchilări cu olefine, condensări aldolice, reacţii de nitrare cu HNO_3, esterificări, deshidratarea alcoolilor, dehidroclorurări, descompunerea oxizilor de azot şi hidrazinei, reacţii de aromatizare a naftenelor, dehidrocondensări, disproporţionări.
Sr	Aliaje, hidrură, amidă de Sr	Polimerizarea dienelor şi acrilaţilor, dehidrogenări-alchilări ale terpenelor, schimb izotopic H→D ; aromatizarea naftenelor.
Săruri şi compuşi organici	În soluţie	Descompunerea hidroperoxidului de tetralină, aromatizarea terpenelor, oxidarea hidrocarburilor alchilaromatice.
SrO, săruri anorganice de Sr	Depuse pe suporţi	Polimerizarea clorocianului, policondensări, acroleină din acetilenă şi CH_2O, reacţii de clorurare, esterificări, dehidroclorurări.
BaS $Ba(OH)_2$	În prezenţă de H_2 În suspensie Depus pe suport	Hidrogenoliza polifenolilor la fenol. Metoxilarea în *o*, *p* a fenolului cu CH_2O, carboxilarea metanolului la formiat de metil.
BF_3	Sub formă de hidraţi, fosfaţi sau de gaz	Izomerizarea *n*-parafinelor, derivaţilor cloruraţi, esterilor, olefinelor, polimerizarea şi copolimerizarea olefinelor, dienelor şi monomerilor vinilici, alchilări cu olefine, carboxilarea alcoolilor la acizi carboxilici, reacţii de schimb izotopic H→D, alchilări cu alcooli, condensarea fenolilor cu cetone, sinteze de mercaptani din olefine şi H_2S, hidratarea propenei.
BCl_3	—	Reacţii de schimb cu formare de legături C—Si (aril-clorosilani).
B_2O_3, H_3BO_3, boraţi de sodiu	Depus pe suporţi	Izomerizarea *n*-parafinelor, izomerizarea xilenilor, tetralinei, dimerizarea olefinelor, hidratarea olefinelor la alcooli şi acetilenelor la aldehide. Sinteza metilaminelor din metanol şi amoniac, sinteze de nitrili din acizi carboxilici, descompunerea esterilor în olefine şi acizi, dezalchilarea hidrocarburilor alchilaromatice, descompunerea apei oxigenate şi hidroperoxizilor, craeare parafinelor, dehidrocondensări ale hidrocarburilor aromatice cu cloroasilani, oxidarea parafinelor la aldehide şi alcooli.
Compuşi organoboric Fosfat de bor	În solvenţi organici Depus pe suport	Polimerizarea monomerilor vinilici, aldehidei glutarice. Sinteza γ-picolinei din acroleină şi NH_3, sinteza adiponitrilului din acid adipic şi NH_3, ametacrilonitrilului din acid metacrilic şi amoniac.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
Al		Descompunerea apei oxigenate.
Al_2O_3	Sub formă de pulbere sau fasonat	Suporţi activi pentru fabricarea catalizatorilor polifuncţionali, componentă activă în catalizatorii pe bază de amestecuri de oxizi.
	Ca atare sau tratat cu HF sau HCl	Izomerizarea parafinelor, naftenelor şi alchenelor, esterificarea şi deshidratarea alcoolilor, hidroliza eterilor, alchilarea benzenului şi fenolului cu alcooli, polimerizarea oxidului de etenă, alchilarea parafinelor, fenolilor, aminelor cu alcooli şi olefine, trimerizarea acetilenei, sinteza nitrililor din acizi carboxilici, alcooli, eteri şi NH_3, reacţii de esterificare a acizilor carboxilici cu alcooli şi eteri, decarboxilarea anhidridei ftalice la acid benzoic, reacţii de dehidroclorurare, sinteza CS_2 din metan şi sulf, sinteza alchilpiridinelor prin condensarea olefinelor şi dienelor cu acetonitril, oxidarea CO cu SO_2, oxidarea H_2S cu SO_2 sau Cl_2.
$AlCl_3$ $AlBr_3$ $Al_2(SO_4)_3$	În solvenţi organici şi complecşi cu acizi halogenaţi	Izomerizarea *n*-parafinelor, naftenelor, olefinelor, derivaţilor halogenaţi, hidrocarburilor alchilaromatice, fenolilor şi crezolilor. Polimerizarea olefinelor, policondensarea benzenului, hidroclorurarea olefinelor, alchilarea hidrocarburilor aromatice şi naftenice cu olefine, alchilarea fenolilor cu olefine, vinilarea benzenului cu acetilenă, reacţii de condensare a aldehidelor, reacţii de carbonilare a hidrocarburilor cu formare de aldehide şi cetone, reacţii de schimb izotopic H→D, alchilarea hidrocarburilor aromatice şi fenolilor cu alcooli, cloruri de alchil, reacţii de eterificare şi hidroliză, reacţii de dezalchilare.
Alchil-Al Alcoolaţi de Al	În solvenţi organici şi sub formă de complecşi cu halogenuri metalice	Polimerizarea şi copolimerizarea olefinelor, dienelor şi monomerilor vinilici. Alchilări cu alcooli, condensări la legături C=O şi N=O, esterificări, transesterificări.
Ga_2O_3 GaAs Ga_2Se_3	În sisteme heterogene Ca atare sau în amestec	Schimb izotopic H→D, descompunerea NO în N_2+O_2. Descompunerea hidrazinei în N_2 şi NH_3, dehidrogenarea, alcoolului izopropilic la acetonă.
Halogenuri de Ga	În soluţii de solvenţi organici	Izomerizarea de schelet în naftene, polimerizarea clorurii de benzil, etenei, stirenului, alchilarea hidrocarburilor aromatice cu halogenuri de alchil, hidroliza CCl_4 la fosgen, disproporţionarea alchilsilanilor.
Derivaţi organici ai galiului	Alchil sau aril galiu	Polimerizarea olefinelor.
In_2O_3 $InCl_3$ InAs, InSb	În sisteme heterogene În fază omogenă În sistem heterogen	Reacţii de deshidratare a alcoolilor, descompunerea NO. Policondensarea clorurii de benzil. Dehidrogenarea şi deshidratarea etanolului, descompunerea acidului formic, hidrogenarea olefinelor.
Derivaţi organici ai indiului	Alchil sau aril indiu	Polimerizarea la presiune mică a etenei.
Tl	În suspensie cu Tl metalic sau sub formă oxidată	Hidrogenarea nitrobenzenului la azobenzen, descompunerea hidroperoxizilor, ozonului, apei oxigenate.
Tl_2O, Tl_2O_3	În sistem heterogen, depus pe suporţi	Oxidarea anilinei la azobenzen.
Tl_2S	În soluţie de parafine	Dimerizarea ciclopentadienei.
Tl_2CO_3	În soluţie	Disproporţionarea $NaClO_2$ la NaCl şi $NaClO_3$.
Derivaţi organici ai taliului	În soluţie de solvenţi organici	Polimerizarea olefinelor.
Lantanoide		Hidroliza acizilor alchil şi aril fosforici.
Hidroxizi	În soluţii apoase	
Halogenuri	În soluţie	Hidroliza esterilor acizilor carboxilici, dezaminarea aminoacizilor. Oxidarea SO_2, H_2, CO_2, NH_3.
Oxizi	Ca atare sau depuşi pe suporţi	Deshidratarea şi dehidrogenarea alcoolilor, descompunerea metanolului, apei oxigenate, oxizilor de azot, decarboxilarea acizilor la cetone, dehidrogenarea şi aromatizarea hidrocarburilor. Reacţii de schimb izotopic H→D. Hidrogenarea oxidului de carbon la izoparafine, reacţii de eterificare, disproporţionarea parafinelor la olefine şi hidrocarburi aromatice, oxidarea alcoolilor la aldehide şi acizi, oxidarea totală a hidrocarburilor.
Sulfaţi, fosfaţi, acetaţi	În soluţie sau În suspensie	Polimerizarea olefinelor Polimerizarea monomerilor vinilici, oxidarea parţială a hidrocarburilor la alcooli şi aldehide şi a alcoolilor la acizi carboxilici.
Sulfat de ceriu	Pe suport	Craearea motorinelor la benzine.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
C	Cărbune activ cu suprafaţa de peste 600 m^2/g	Suport pentru catalizatori. Reacţii de izomerizare a hidrocarburilor. Reacţii de dezalchilare. Dimerizarea butadienei la vinilciclohexenă, condensarea etenei cu acetilenă la butadienă, halogenarea etenei. Condensarea acetilenei cu HCl la clorură de vinil şi cu HCN la nitril acrilic, reacţii ale cetenei cu H_2S, HCN şi HHal, sinteza fosgenului din CO, sinteza aminelor din aldehide, cetone, alcooli şi NH_3, reacţii de halogenare a compuşilor organici, sinteze de mercaptani din alcooli şi H_2S, reacţii de deshidratare, dehidroclorurare, dehidrogenare, oxidare cu oxigen molecular a compuşilor cu sulf şi arsen.
C	Cocs Cocs de petrol	Oxidarea H_2S cu SO_2 la S şi H_2O. Aromatizarea nafta la benzină octanică.
Si	Sub formă granulată	Sinteza HCN din CH_4 şi NH_3.
SiO_2	Silicagel	Suport pentru catalizatori. Izomerizarea naftenelor la olefine. Polimerizarea izobutenei, dimerizarea butadienei, alchilarea benzenului cu halogenuri de alchil, sinteza nitrililor din acizi carboxilici şi NH_3, nitrarea hidrocarburilor aromatice cu HNO_3. Reacţii de halogenare a compuşilor organici.
	Cuarţ	Deshidratarea alcoolilor la olefine. Alchilarea parafinelor cu olefine.
$SiCl_4$	În solvenţi organici	Polimerizarea eterilor vinilici.
Ge	Film sau granule	Izomerizarea *o-p*-H_2, schimb izotopic $H \rightarrow D$.
GeO_2	În sistem heterogen ca atare sau depus pe suporţi	Descompunerea N_2O, GeH_4, AsH_3, NH_3, N_2H_4. Aromatizarea naftenelor. Dehidrogenarea alcoolilor la compuşi carboxilici. Reacţii de schimb izotopic $H \rightarrow D$.
$GeCl_4$	În soluţie	Polimerizarea cetonelor. Decarboxilarea acizilor organici la cetone. Descompunerea oxizilor de azot. Oxidarea CO la CO_2 cu oxigen molecular. Policondensarea derivaţilor cloruraţi. Dehidrocondensarea alchil-, arilsilanilor.
Sn	În stare topită	Descompunerea formamidei, apei oxigenate, piroliza hidrocarburilor la olefine.
SnO SnO_2	Ca atare sau depus pe suport	Condensarea acetaldehidei la aldehidă crotonică, hidroliza clorurii de etil la etanol, dehidrogenarea alcoolilor la compuşi carbonilici, oxidarea hidrocarburilor la alcooli şi cetone, oxidarea SO_2 la SO_3 şi CO la CO_2, descompunerea oxizilor de azot.
SnS	În parafină	Dimerizarea ciclopentadienei.
	În suspensie	Hidrogenarea cărbunilor la produse lichide.
$SnSO_4$	În sistem heterogen ca atare sau pe suport	Izomerizarea oxidului de propenă la alcool alilic, eterificarea alcoolilor. Hidroliza derivaţilor halogenaţi la alcooli şi aldehide.
$SnCl_4$, $SnCl_2$	În soluţie	Reacţii de izomerizare a compuşilor organici. Polimerizarea olefinelor şi monomerilor vinilici, epoxizilor, lactonelor. Reacţia de policondensare a derivaţilor cloruraţi. Condensări la legături olefinice şi acetilenice ale H_2S, HCl, HF, alchilarea compuşilor aromatici cu olefine. Schimb izotopic cu D şi T în hidrocarburi. Sinteza polimetilenei din diazometan.
Pb	În topitură	Hidrogenarea nitrobenzenului la anilină, Descompunerea formamidei la HCN.
PbO	Oxidul galben	Polimerizarea formaldehidei, policondensarea dimetiltereftalatului, obţinerea policarbonaţilor. Sinteza glicerinei din alcool alilic şi H_2O_2.
	În sistem heterogen	Condensarea acetaldehidei la crotonaldehidă, descompunerea peroxizilor la alcooli, descompunerea H_2O_2, O_3, oxizilor de azot, Dehidrogenarea alcoolilor la derivaţi carbonilici.
	În fază lichidă şi sub formă de rezinaţi	Oxidarea hidrocarburilor la alcooli, acizi carboxilici, peroxizi. Sicativarea uleiurilor naturale.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
PbS	În suspensie de parafină	Dimerizarea ciclopentadienei.
Acetat de Pb	Pe suport	Sinteza esterilor acrilici din formaldehidă şi acetaţi de alchil.
	În prezenţa apei	Dimerizarea acizilor carboxilici nesaturaţi.
$Pb(NO_3)_2$	În soluţie	Sinteza glicerinei din alcool alilic şi H_2O_2, oxidarea hidrocarburilor.
$Pb(SO_4)$	În sistem heterogen	Eterificarea alcoolilor.
$PbCl_2$	În sistem heterogen	Reacţii de izomerizare, clorurarea olefinelor şi parafinelor, alchilarea derivaţilor aromatici cu cloruri de alchil.
$Pb(C_2H_5)_2$	În soluţie de N_2	Clorurarea parafinelor.
Ti	Film, granule	Izomerizarea *o-p*-H_2, sinteza NH_3, Policondensarea diazoetanului.
	Depus pe suporţi	Dehidrogenarea parafinelor la olefine, sinteze de derivaţi tiofenici din diene şi H_2S, transformarea aminelor în nitril.
	Sub formă de hidruri	Hidrogenarea selectivă a acetilenelor la olefine. Suport pentru catalizatori.
TiO_2	Ca atare sau depus pe suport	Izomerizări structurale ale compuşilor organici, izomerizări în grupa funcţională, dehidrogenări ale parafinelor. Reacţii de dehidrociclizare. Halogenarea olefinelor şi acetilenelor. Hidrogenarea acizilor carboxilici la aldehide. Condensări de compuşi carbonilici, cu formare de legături C—C. Reacţii de alchilare cu alcooli şi eteri. Sinteze de nitril şi amine prin condensarea NH_3 cu derivaţi oxigenaţi. Transformarea sulfurilor în mercaptan. Reacţii de esterificare. Reacţii de deshidratare a alcoolilor la olefine. Hidroliza clorobenzenului la fenol. Reacţii de decarboxilare a esterilor şi acizilor carboxilici cu formare de aldehide, cetone şi hidrocarburi. Reacţii de eliminare a HHal şi H_2S. Reacţii de descompunere a H_2O_2, oxizilor de azot, amoniacului. Reacţii de dehidrocondensare şi de dehidrodeshidratare. Reformarea benzinelor. Hidrodesulfurarea produselor petroliere. Izomerizări structurale şi a dublelor legături din hidrocarburi. Izomerizarea xilenilor. Dimerizarea, oligomerizarea şi polimerizarea olefinelor şi dienelor. Polimerizarea monomerilor vinilici. Copolimerizări ale olefinelor. Reacţii de policondensare a derivaţilor carboxilici. Conversia olefinelor cu H_2S la mercaptani. Reacţii de condensare cu eliminare de HHal, H_2O, NH_4Cl. Componentă în catalizatorii tip Ziegler-Natta.
Fosfat de titan	În sistem heterogen	
$TiCl_3$	În soluţii de solvenţi organici	
$TiCl_4$	În solvenţi organici sau sub formă de complecşi, mai ales cu derivaţi ai alchilaluminiului	
Zr	Sub formă de film	Reacţii de schimb izotopic H→D. Reacţii de descompunere a NH_3. Izomerizări structurale ale hidrocarburilor, oligomerizări ale olefinelor. Reacţii de cracare şi dezalchilare şi dehidrogenare. Condensări de aldehide, eterificări, transesterificări, dehidratări de alcooli. Reacţii de dehidrohalogenare. Decarboxilarea acizilor organici. Sinteza butadienei din alcool etilic. Sinteza propionitrilului din alcool alilic şi NH_3. Reacţii de oxidare selectivă a hidrocarburilor şi SO_2. Transformări ale fracţiilor de hidrocarburi în benzină. Hidratarea olefinelor la alcooli. Transformarea sulfurilor în mercaptani. Alchilarea compuşilor aromatici cu halogenuri, reacţii de clorurare a hidrocarburilor aromatice.
ZrO_2	Ca atare şi depus pe suport	
Fosfat de zirconiu	Depus pe suport	
$ZrCl_4$	În soluţie	

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
Fosfat de Hf HfO_2 $HfCl_4$	Depus pe suport Ca atare sau pe suport În soluţie sau sub formă de complecşi	Hidratarea olefinelor la alcooli. Izomerizarea olefinelor C_3 — C_8. Reacţii de polimerizare şi copolimerizare a olefinelor. Reacţii de alchilare a derivaţilor aromatici cu olefine, deshidratarea alcoolilor la olefine.
Th ThO_2	Sub formă de film Ca atare sau depus pe suporţi	Reacţii de recombinare a atomilor de H. Izomerizări de structură ale hidrocarburilor şi deshidrogenări. Reacţii de polimerizare a olefinelor şi acetilenei. Sinteze pe bază de $CO + H_2$. Alchilarea hidrocarburilor aromatice cu olefine şi alcooli. Sinteza butadienei din etanol şi acetilenă. Sinteza aminelor din alcooli şi NH_3. Sinteza HCN din $CO + NH_3$. Sinteza mercaptanilor din alcooli şi H_2S. Deshidratarea alcoolilor la olefine. Oxidarea hidrocarburilor la aldehide.
NO NO_2	În fază de vapori	Izomerizări *cis-trans*. Halogenarea parafinelor cu halogeni. Oxidarea parafinelor la aldehide şi alcooli, oxidarea benzenului la fenol. Oxidarea H_2SO_3 la H_2SO_4.
$PHal_3$ $POCl_3$ P_2O_5 H_3PO_4 Derivaţi organici ai P	În soluţie În fază lichidă sau heterogenă, pe suport De pus pe suport Prin complexare	Polimerizarea izobutenei şi stirenului. Sinteza mercaptanilor din olefine şi H_2S. Izomerizarea esterilor alchilfenilici la oxifenilcetone, halogenarea olefinelor cu HHal, sinteza eterilor din olefine şi alcooli. Reacţii de izomerizare structurală. Izomerizarea dublei legături în olefine. Izomerizarea grupelor funcţionale. Oligomerizarea, polimerizarea şi copolimerizarea olefinelor. Hidratarea olefinelor şi acetilenelor la alcooli şi aldehide, deshidratarea alcoolilor la olefine. Alchilarea nucleului aromatic cu olefine şi alcooli. Sinteza eterilor din olefine şi alcooli. Sinteza nitrililor din acizi carboxilici şi NH_3. Esterificarea acizilor carboxilici cu eteri. Componente în catalizatorii pe bază de complecşi metalici.
As $AsHal_3$ As_2O_3 As_2S_3 Trialchil şi triaril-arsine	Granule sau film În fază omogenă În fază de vapori În topitură În soluţie	Descompunerea AsH_3. Reacţii de oxidare cu O_2 a anilidelor la dianilide. Reacţii de izomerizare structurală. Polimerizarea ciclopentadienei. Reacţii de halogenare. Condensarea acetaldehidei la crotonaldehidă. Cracarea hidrocarburilor. Polimerizarea monomerilor vinilici.
Sb $SbHal_3$ $SbHal_5$ Sb_2O_3 Sb_2S_3 Derivaţi organostibici	Granule sau filme În soluţie În soluţie În sistem heterogen În topitură În soluţie	Descompunerea H_3O_3, AsH_3, SbH_3. Izomerizarea *m*-xilenului la *p*-xilen. Polimerizarea acetaldehidei. Halogenarea olefinelor, acetilenelor şi hidrocarburilor aromatice, reacţii de izomerizare a derivaţilor halogenaţi. Izomerizări structurale. Polimerizarea olefinelor, monomerilor vinilici şi derivaţilor indenului. Policondensarea clorurii de benzil. Reacţii de condensare a hidrocarburilor aromatice cu derivaţi halogenaţi. Descompunerea peroxizilor organici. Dehidroclorurarea hexaclorociclohexanului la 1, 2, 4-triclorobenzen. Obţinerea policarbonaţilor şi poliesterilor. Descompunerea N_2O în N_2 şi O_2. Oxidarea NO la NO_2. Cracarea hidrocarburilor. Polimerizarea monomerilor vinilici.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
Bi	Granule sau filme	Descompunerea apei oxigenate. Halogenarea olefinelor, dienelor şi acetilenelor.
$BiCl_3$ $BiOCl_3$ Bi_2O_3	În fază de vapori În sistem heterogen	Condensarea olefinelor cu derivaţi halogenaţi. Obţinerea halogenurilor de alchil din alcooli şi HHal. Condensarea acetaldehidei la metilacroleină. Dehidrogenarea alcoolilor la aldehide şi cetone. Oxidarea NH_3 cu O_2.
Bi_2S_3 $Bi(NO_3)_3$	În solvenţi organici În fază lichidă	Dimerizarea ciclopentadienei. Nitrarea compuşilor organici cu HNO_3. Oxidarea ciclohexanolului la acid adipic.
$BiPO_4$ $(C_6H_5)_3Bi$	În fază heterogenă În soluţie de alcool	Hidratarea acetilenei la acetaldehidă. Oligomerizarea nitrilului acrilic.
S	Coloidal În fază de vapori	Reacţii de izomerizare *cis-trans*. Obţinerea mercaptanilor şi sulfurilor de alchil din olefine. Sicativarea uleiurilor vegetale.
SO_2	În fază de vapori	Izomerizarea *cis-trans* a olefinelor. Polimerizarea acroleinei. Reacţii de halogenare.
SCl_2	În fază lichidă În fază gazoasă	Descompunerea hidroperoxizilor. Reacţii de clorurare a compuşilor organici.
H_2SO_4 Alchilmercaptani	În fază lichidă În fază gazoasă sau în soluţii alcoolice	Oligomerizarea şi polimerizarea olefinelor. Esterificări şi eterificări. Izomerizarea dublelor legături şi grupelor funcţionale (acizi → lactone). Polimerizarea acroleinei. Sinteze de esteri ai acidului di-*n*-propil-boric din tri-*n*-propil-bor şi metanol. Sinteza di-*n*-butil-(amino)-bor din tri-*n*-butil-bor şi NH_3. Sinteza tri-metil-borazolului din metilaminoboran.
Se SeH_2 SeO_2	În fază lichidă Suspensie coloidală În fază de vapori În fază lichidă	Izomerizări *cis-trans*. Obţinerea de aducţi Diels-Alder. Descompunerea peroxizilor. Transformarea mercaptanilor în hidrocarburi şi H_2S. Reacţii de dehidrogenare. Sicativarea uleiurilor vegetale. Descompunerea peroxizilor. Oxidarea aldehidelor la acizi carboxilici. Oxidarea cu oxizi de azot a grupelor metilice la grupări carboxilice.
Te $TeCl_4$ TeO_2	Suspensie coloidală În soluţie În soluţie	Reacţii de halogenare. Sicativarea uleiurilor vegetale. Polimerizarea olefinelor şi stirenului. Condensarea clorurii de benzoil la benzofenonă, sinteza *p*-metil-acetofenonei din toluen şi clorură de acetil. Sinteza difenilmetanului din benzen şi clorură de benzoil.
Cl_2 HCl	În fază gazoasă În fază de vapori	Sinteza acizilor carboxilici din olefine, CO şi H_2O. Deshidratarea alcoolilor la olefine. Esterificări.
Br_2 HBr	În fază lichidă În fază de vapori	Izomerizarea oxicetonelor ciclice la lactone aciclice. Oxidarea parafinelor la aldehide şi cetone. Izomerizarea ciclopropanului la propenă. Deshidratarea alcoolilor la olefine. Oxidarea cu aer a parafinelor la aldehide şi cetone.
I_2	În fază de vapori În solvenţi organici Pe granule, în fază heterogenă	Izomerizări *cis-trans*. Dimerizarea, polimerizarea şi copolimerizarea olefinelor şi derivaţilor stirenici. Obţinerea hidrurilor de Mg şi Ca. Sinteza benzilanilinei din anilină şi clorură de benzil. Reacţii de schimb ale halogenilor. Reacţii de halogenare cu Cl_2 şi Br_2. Deshidratarea alcoolilor la olefine. Descompunerea alcoolilor, eterilor, aldehidelor, cetonelor şi esterilor în parafine, olefine şi oxizi de carbon.
III	În fază de vapori	Descompunerea diaminelor în amine şi hidrocarburi. Deshidratarea alcoolilor la olefine.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
V	Film	Izomerizarea *o-p*-H_2. Reacţii de schimb izotopic $H \rightarrow D$. Transformarea diazoderivaţilor în N_2, hidrocarburi şi polimeri.
VN, VP	Filme	Descompunerea NH_3.
V_2Si	În fază heterogenă	Reacţii de aromatizare a naftenelor.
V_2S_3, V_2S_5	În fază heterogenă	Reacţii de dehidrogenare, reacţii de desulfurare.
V_2O_3	Ca atare sau pe suport	Reacţii de schimb izotopic $H \rightarrow D$. Reacţii de hidrogenare a olefinelor, dienelor şi nitroderivaţilor. Reacţii de deshidratare-hidrogenare a alcoolilor, cu formare de parafine. Reacţii de aromatizare a naftenelor. Reacţii de dehidrociclizare a parafinelor. Dehidrocondensarea hidrocarburilor aromatice.
V_2O_5	Ca atare, sub formă de topitură sau depus pe suport	Sinteza nitrililor din hidrocarburi şi NH_3. Oxidarea totală a hidrocarburilor. Oxidarea selectivă, cu O_2, a hidrocarburilor la aldehide, acizi carboxilici şi anhidride, chinone, nitrili. Oxidarea selectivă cu O_2 a alchil-piridinelor. Oxidarea selectivă a alcoolilor la aldehide şi aldehidelor la acizi carboxilici. Arderea H_2, CO, NH_3, H_2S, SO_2. Desulfurarea gazelor şi fracţiilor lichide de hidrocarburi. Aromatizarea fracţiilor parafinice.
Nb_2O_5	Pe suport	Alchilarea aminelor cu alcooli. Transformarea amidelor în nitrili. Deshidratarea alcoolilor la olefine. Oxidarea I^- la I_2 cu apă oxigenată.
Ta	Film	Reacţii de schimb izotopic. Reacţii de descompunere a apei oxigenate, amoniacului. Reacţii de hidrogenare a olefinelor. Reacţii de reducere a oxizilor de Mo. Policondensarea diazoetanului.
$TaCl_5$	În fază lichidă	Polimerizarea clorurii de benzil.
Ta_2O_5	Pe suport	Sinteza butadienei din etanol şi acetaldehidă. Deshidratarea alcoolilor la olefine. Transformarea amidelor în nitrili.
Cr	Sub formă de aliaje Film	Sinteza guanidinei din cianamidă şi NH_3. Sinteza acidului acetic din metanol şi CO. Izomerizarea *o-p*-H_2. Reacţii de schimb izotopic $H \rightarrow D$. Reducerea cu hidrogen a oxizilor de Mo. Descompunerea amoniacului. Disproporţionarea CO.
Cr_2O_3	Ca atare sau depus pe suport	Reacţii de schimb izotopic $H \rightarrow D$. Izomerizarea şi dehidrociclizarea olefinelor. Polimerizarea şi copolimerizarea olefinelor şi acetilenelor. Dezalchilarea hidrocarburilor alchilaromatice. Dehidrogenarea parafinelor şi olefinelor. Reformarea naftenei. Cracarea parafinelor. Izomerizarea grupelor funcţionale. Hidrogenarea nitroderivaţilor la amine. Deshidratarea alcoolilor la olefine. Descompunerea acidului formic, apei oxigenate, oxizilor de azot, metanolului. Dehidrogenarea alcoolilor la aldehide şi cetone. Alchilarea hidrocarburilor aromatice cu olefine. Condensarea hidrocarburilor alchilaromatice cu S. Sinteza piridinei din butadienă şi HCN. Sinteza nitrililor din aldehide şi NH_3. Oxidarea propanului cu O_2 la formaldehidă.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
		Dehidroclorurarea cloroparafinelor la olefine. Reacţii de ardere totală a hidrocarburilor. Oxidarea CO, SO_2, NH_3.
CrO_2	Pe suport	Izomerizarea dublei legături olefinice.
CrO_3	În fază lichidă	Oxidarea *p*-cimetului la acid tereftalic.
Toluilat de crom	În fază lichidă	Oxidarea hidrocarburilor la acizi carboxilici.
Naftenat de crom		
Fosfat de crom	În fază heterogenă	Piroliza hidrocarburilor.
Sulfat de crom	În fază heterogenă	Oxidehidrogenarea olefinelor la diene. Transformarea acetamidei în acetonitril. Dehidroclorurarea dicloroetanului la clorură de vinil.
Mo	Sub formă de film sau granule	Reacţii de recombinare a H.
MoO_3		Reacţii de schimb izotopic H → D. Hidrogenarea N_2 la NH_3. Aromatizarea naftenelor. Transformarea parafinelor în acetilenă.
	Ca atare sau redus parţial cu H_2 şi depus pe suport	Reacţii de izomerizare a *n*-parafinelor. Reacţii de dehidrociclizare a parafinelor. Polimerizarea şi dehidrociclizarea olefinelor. Schimb izotopic H → D. Reacţii de hidrogenare, dehidrogenare şi cracare a hidrocarburilor. Reformarea naftei. Reacţii de dezalchilare a hidrocarburilor alchilaromatice. Olefine din amine şi alcooli. Descompunerea acidului formic. Transformare în nitrili a aminelor, amidelor şi sărurilor de amoniu. Sinteza nitrililor din hidrocarburi şi NH_3. Sinteza nitrililor din alcooli şi NH_3. Dehidrosulfurarea materiilor prime petroliere şi amestecurilor tehnice de alcooli. Hidroliza clorobenzenului la fenol. Oxidarea cu O_2 a hidrocarburilor la aldehide. Oxidarea cu apă oxigenată a alcoolului alilic la glicerină şi alcoolului crotilic la butantriol. Epoxidarea olefinelor cu peroxizi. Hidroizomerizarea, hidrocracarea, hidrodesulfurarea fracţiilor tehnice de hidrocarburi. Descompunerea apei oxigenate. Oxidarea metilciclohexanului la acid adipic. Oxidarea *p*-xilenului la *p*-tolilcarbinol, *p*-tolualdehidă, acid *p*-toluic şi acid tereftalic.
MoS_2	În fază heterogenă	
Molibdaţi de amoniu şi metalici	În soluţie	
Naftenat de molibden	În soluţie alcoolică	
W	Filme	Reacţii de schimb izotopic. Descompunerea aminelor în hidrocarburi şi NH_3. Descompunerea derivaţilor cu sulf în hidrocarburi şi H_2S. Descompunerea NH_3. Policondensarea diazoetanului. Disproporţionarea olefinelor. Izomerizarea *n*-parafinelor la izoparafine şi *n*-olefinelor la izoolefine. Aromatizarea olefinelor. Hidratarea olefinelor la alcooli. Hidrogenarea CO la hidrocarburi uşoare. Sinteza adiponitrilului din acid adipic şi NH_3. Esterificarea acizilor carboxilici cu alcooli. Hidroliza clorobenzenului la fenol şi a eterilor vinilici la aldehide (cetone) şi alcooli. Reacţii de transesterificare. Deshidratarea alcoolilor la olefine. Descompunerea acidului formic. Transformarea amidelor în nitrili. Sinteza nitrililor din hidrocarburi şi amoniac. Descompunerea apei oxigenate şi metanolului. Oxidarea selectivă cu O_2 a hidrocarburilor la aldehide, cetone, anhidride. Oxidarea SO_2 la SO_3 şi NH_3 la oxizi de azot.
WO_3	Depus pe suport	

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
WS_2	Depus pe suport	Hidrogenarea, dehidrogenarea, hidrocracarea, hidrodesulfurarea, izomerizarea hidrocarburilor şi fracţiilor tehnice de hidrocarburi. Polimerizarea şi copolimerizarea olefinelor.
H_2WO_4	În soluţie alcoolică	Oxidarea alcoolului alilic cu H_2O_2 la glicerină. Oxidarea cu H_2O_2 a aldehidelor la acizi.
Na_2WO_4	În fază de vapori	Condensarea formaldehidei cu acetaldehidă la acroleină. Epoxidarea olefinelor cu H_2O_2.
K_2WO_4	În fază de vapori	Sinteza mercaptanilor din alcooli şi H_2S. Oxidarea KI cu H_2O_2.
U	Granule	Sinteza amoniacului.
UCl_6	În soluţie	Polimerizarea olefinelor şi dienelor.
UO_3	Pe suport	Schimb izotopic $H \rightarrow D$. Hidrogenarea benzenului la ciclohexan. Polimerizarea propenei. Piroliza catalitică a propanului. Ciclodimerizarea butadienei la stiren. Oxidarea selectivă a hidrocarburilor la aldehide, cetone, anhidride.
UO_2	Pe suport	Disproporţionarea CO la CO_2 şi C.
U_3O_8	Pe suport	Dehidrogenarea tetralinei la naftalină.
	Forma α	Dehidrogenarea izopropanolului la acetonă.
Acetat de uranil	În soluţie	Epoxidarea uleiurilor vegetale.
Naftenat de uraniu	În soluţie	Oxidarea *p*-xilenului la acid *p*-toluic, acid tereftalic, *p*-tolualdehidă.
Săruri solubile ale acidului uranic	Soluţie	Transformarea aminelor în oxime şi hidroxilamine.
Mn	Formă piroforică	Recombinarea H, sinteza NH_3, dehidrogenarea ciclohexanului la benzen.
	Film	Policondensarea diazoalcanilor. Transformarea eterilor alilici în acid acrilic şi alilaminici în acrilonitril.
MnP	Fază heterogenă	Descompunerea NH_3.
MnS	Pe suport	Sinteza tiofenului din acetilenă şi H_2S.
MnO	Pe suport	Schimb izotopic $H \rightarrow D$, izomerizarea olefinelor. Transformarea acizilor carboxilici cu acid formic în aldehide şi CO_2. Sinteza aldehidelor nesaturate prin condensarea aldehidelor saturate. Dehidrogenarea alcoolilor la aldehide şi cetone. Oxidarea NH_3.
Mn_2O_3	Forma α	Descompunerea oxizilor de azot în N_2 şi O_2.
MnO_2	Fază heterogenă	Schimb izotopic $^{16}O \rightarrow {}^{18}O$. Descompunerea apei oxigenate. Arderea completă a hidrocarburilor. Oxidarea selectivă a hidrocarburilor la acizi, aldehide, cetone, peroxizi, oxidarea NO la NO_2, oxidarea NH_3.
Mn_3O_4	Pe suport	Reacţii de esterificare.
MnO_4	În soluţie	Oxidarea parţială cu O_2 a compuşilor organici.
$MnHal_2$	Pe suport	Transformarea halogenurilor de acil în cetone. Fluorurarea parafinelor. Reacţii de eterificare a alcoolilor. Reacţii de dehidroclorurare cu formare de olefine. Oxidarea cu O_2 a parafinelor la acizi carboxilici. Policondensarea etilenglicoltereftalatului.
Săruri de Mn ale acizilor organici	În soluţie	Transformarea izocianaţilor în carbodiamide. Reacţii de eterificare a acizilor carboxilici cu alcooli. Descompunerea peroxizilor organici. Oxidarea parţială cu O_2 a hidrocarburilor la aldehide, cetone, alcooli, acizi, esteri, peroxizi, hidroperoxizi, anhidride. Oxidarea alcoolilor la aldehide şi aldehidelor la acizi şi anhidride.
Re	Granule, pe suport sau scheletat	Reacţii de schimb izotopic $H \rightarrow D$, $^{23}N \rightarrow {}^{30}N$. Hidrogenarea olefinelor. Hidrogenarea selectivă a dublei legături din esteri şi aldehide nesaturate, hidrogenarea cetonelor la alcooli, CO la metan, NO la NH_3.

Tabelul nr. 1 (continuare)

1	2	3
		Sinteza NH_3, hidrocracarea parafinelor. Dehidrogenarea şi dehidrociclizarea hidrocarburilor. Dehidrogenarea alcoolilor la aldehide, cetone, lactone. Disproporţionarea cicloolefinelor la naftene şi hidrocarburi aromatice, reformarea naftei.
Re_2O_7	În soluţie	Reducerea cu H_2 a nitroderivaţilor şi amidelor la amine, a acizilor carboxilici şi esterilor la alcooli.
Re_2Se_7	Pe suport sau în solvenţi organici	Oxidarea olefinelor la aldehide şi cetone. Hidrogenarea dublelor legături din hidrocarburi, alcooli nesaturaţi, aldehide şi cetone nesaturate, acizi carboxilici nesaturaţi, nitrililor.
Re_2S_7	În soluţie	Dehidrosulfurarea compuşilor organici cu sulf.
Re_2S	Pe suport	Aromatizarea naftenelor. Dehidrogenarea alcoolilor la aldehide.
Fe	Filme Granule de Fe topit	Reacţii de schimb izotopic $H \rightarrow D$, $^{28}N_2 \rightarrow {}^{30}N_2$. Izomerizarea *o - p* - H_2.
	Pe suport	Sinteza amoniacului. Hidrogenarea olefinelor şi acetilenelor. Cracarea şi dehidrogenarea parafinelor. Hidrogenarea aldehidelor şi cetonelor la alcooli, CO la hidrocarburi, decarboxilarea esterilor acizilor organici. Dehidroclorurarea halogenurilor de alchil, descompunerea aminelor la hidrocarburi şi amoniac, hidrogenarea CO şi CO_2 la alcooli. Sinteza aminelor alifatice din alcooli şi NH_3. Descompunerea hidroperoxizilor, acidului formic, amoniacului, hidrazinei, formamidei. Policondensarea diazometanului şi diazoetanului.
Suluri de fier	Fe Raney Pe suport	Desulfurarea compuşilor organici cu sulf. Ciclizarea dienelor. Sinteza mercaptanilor din alcooli. Hidrodesulfurarea CS_2 la CH_4 şi H_2S. Sinteza benztiofenului din stiren şi H_2S.
Fe_2O_3	Ca atare s-au depus pe suport	Sinteza compuşilor ciclici cu sulf prin reacţia dintre diene şi H_2S. Oxidarea H_2S cu SO_3 la S şi H_2O. Reacţii de izomerizare structurală a hidrocarburilor. Hidratarea propenei la alcool izopropilic. Hidroliza acetonitrilului la acetat de amoniu. Reacţii de schimb izotopic $H \rightarrow D$, $^{12}C \rightarrow {}^{14}C$. Sinteza aminelor din compuşi oxigenaţi şi NH_3. Transformarea alcoolilor în hidrocarburi. Descompunerea acidului formic, acidului adipic, H_2O_2, O_3, NO, N_2O. Dehidrogenarea olefinelor la diene, a etilbenzenului la stiren, a naftenelor la aromate, a etilpiridinelor şi alcoolilor. Condensarea nitrililor cu diene-1,3. Oxidarea etenei la acid formic. Oxidarea totală a hidrocarburilor (la CO_2 şi H_2O). Arderea metanolului, NH_3 şi CO. Polimerizarea olefinelor şi monomerilor vinilici. Reacţii de halogenare, reacţii de ciclizare. Reacţii de condensare a nucleelor aromatice. Dehidrogenarea oxidativă a tetralinei. Deshidratarea alcoolilor la olefine şi diene. Polimerizarea olefinelor. Oxidarea cu O_2 a hidrocarburilor la peroxizi.
Halogenuri de Fe şi complecşi ai Fe	În soluţie şi complecşi organoferici	
$FeSO_4$ $FePO_4$	Ca atare sau pe suport	
Săruri organice de Fe	În soluţie	
Co	Granule	Sinteza amoniacului. Izomerizarea *o-p*-H_2 şi schimb izotopic $H \rightarrow D$. Izomerizarea structurală a olefinelor. Oligomerizarea şi polimerizarea olefinelor şi acetilenelor, policondensarea diazoetanului. Hidrogenarea şi disproporţionarea olefinelor. Hidrocracarea parafinelor, aromatizarea naftenelor. Hidrogenarea nucleului aromatic. Hidrogenarea dublelor legături în acizi şi aldehide nesaturate.
	Depus pe suport scheletal	
	Film	

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
CoS	Pe suport	Hidrogenarea grupei carboxilice la grupa OH. Hidrogenarea nitrililor şi acizilor carboxilici. Conversia metanolului la hidrocarburi. Conversia $CO + H_2$ şi $CO + H_2O$ la hidrocarburi. Conversia alcoolilor, CS_2 şi mercaptanilor la parafine, olefine, diene şi hidrocarburi aromatice. Oxidarea H_2S la SO_2, NH_3 la NO şi CO la CO_2.
CoO, Co_2O_3 Co_3O_4	Pe suport sau ca atare	Reacţii de aromatizare a dienelor. Reacţia gazului de apă, disproporţionarea CO. Copolimerizarea şi aromatizarea acetilenelor. Hidratarea acetilenei la acetaldehidă. Sinteza glicolilor din acetilene şi apă oxigenată. Transformarea cianamidei în uree. Transformarea etanolului în butadienă. Oxidarea propilenei la acroleină şi a izobutenei la metacroleină. Arderea totală a substanţelor organice.
Carbonili de cobalt	În fază de vapori sau în soluţie	Sinteza acidului cianhidric din CH_4 şi NH_3. Hidroformilarea olefinelor la aldehide şi la alcooli. Sinteza nitrililor din olefine şi HCN. Carbonilarea alcoolilor la acizi. Sinteze de esteri din alcooli şi olefine.
Halogenuri de cobalt	În soluţie În fază heterogenă	Reacţii de izomerizare structurală în compuşi aromatici. Polimerizarea şi copolimerizarea dienelor. Aromatizarea acetilenelor. Halogenarea compuşilor organici. Dehidroclorurarea derivaţilor cloruraţi.
Săruri organice ale Co Complecşi ai Co	În soluţie	Sinteza acidului formic din CO şi H_2O. Sinteza esterilor din aldehidă formică şi alcooli. Sinteza acizilor carboxilici din aldehide şi H_2O. Descompunerea hidroperoxizilor. Sicativarea uleiurilor vegetale. Oxidarea *p*-xilenului la acid tereftalic, în două trepte. Transformarea olefinelor în alcooli, homologizarea alcoolilor cu oxid de carbon. Izomerizarea *o-p*-H_2, schimb izotopic $H \rightarrow D$. Sinteza amoniacului.
Ni	Granule Pe suport Filme Scheletat În soluţie	Izomerizări structurale ale compuşilor organici. Izomerizarea la grupele funcţionale din compuşii organici (de exemplu oxid de etilenă la acetaldehidă). Transformarea izomerilor geometrici (*cis—trans*). Oligomerizarea şi polimerizarea etilenei. Dimerizarea acizilor carboxilici nesaturaţi. Adiţii de HHal, NH_3 şi olefine la duble legături. Oxidarea etilenei cu apă oxigenată la etilenglicol. Sinteze de amine din alcooli şi NH_3. Sinteze de alchilclorosilani. Reacţii de hidrogenare a compuşilor organici la legăturile multiple C—C şi la grupele funcţionale, reacţii de hidrocracare şi hidrodezalchilare, reacţii de aromatizare. Reducerea cu hidrogen a oxizilor de azot, oxizilor de Mo, Ni, U. Sinteza aminelor din aldehide, cetone, esteri, acizi, prin condensarea hidrogenantă cu NH_3. Metanarea CO cu H_2 sau H_2O şi CO_2 cu H_2. Obţinerea aldehidelor şi alcoolilor prin hidrogenarea CO. Sinteza alcoolilor, aldehidelor şi cetonelor din olefine, CO şi H_2. Hidroliza aminelor şi esterilor la alcooli. Reacţii de decarboxilare a aldehidelor, cetonelor, halogenurilor de acil şi de decarboxilare a acizilor şi esterilor. Craeare hidrocarburilor, aromatizarea naftenelor. Dehidrogenarea alcoolilor la aldehide şi cetone, aminelor la cetimine. Reacţii de dehidroizomerizare şi dehidrocondensare. Sinteza nitrililor din hidrocarburi şi NH_3, alcooli şi NH_3.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
NiS	Pe suport	Reacţii de disproporţionare a olefinelor în parafine şi acetilene şi a aldehidelor în alcooli. Reacţii de oxidare cu oxigen a H_2, CO, CH_4 şi de oxidare cu apă a olefinelor, parafinelor, hidrocarburilor aromatice şi CO. Hidrogenarea grăsimilor. Reformarea naftenei, conversia hidrocarburilor cu hidrogen. Sinteza mercaptanilor din olefine şi H_2S şi din sulfuri de alchil şi H_2S. Reacţii de hidrogenare a legăturilor multiple C—C şi a grupelor funcţionale. Hidrocracarea compuşilor organici. Sinteza tiofenului din acetilenă şi H_2S.
NiO	Pe suport	Oxidarea cu O_2 a H_2S, CS_2. Obţinerea sulfoacizilor din parafine, SO_2 şi O_2. Dimerizarea şi oligomerizarea, polimerizarea olefinelor. Alchilarea hidrocarburilor aromatice cu olefine. Izomerizarea *o-p*-H_2, reacţii de schimb izotopic D—H, $^{16}O—^{18}O$. Descompunerea H_2O_2, O_3, hidrazinei, N_2O, NO. Reacţii de ardere totală a hidrocarburilor. Oxidarea cu O_2 a H_2, CO, NH_3.
Carbonili de Ni	În fază heterogenă	Sinteza α-alchilcloro-silil-propionitrililor. Sinteza esterilor din olefine, CO şi H_2O. Descompunerea peroxizilor.
	În soluţie	Omologizarea alcoolilor, carboxilarea alcoolilor la acizi carboxilici.
Halogenuri de Ni	În sistem heterogen	Conversia alchilaminelor cu CO la amide şi a acetilenelor la derivaţi acrilici. Polimerizarea olefinelor. Reacţii de eterificare.
$NiSO_4$ Derivaţi organici ai Ni	Pe suport Film În soluţie	Oligomerizarea şi polimerizarea olefinelor. Ciclodimerizarea butadienei. Sinteza ciclooctatetraenei din acetilenă. Aromatizarea acetilenei, hidrogenarea olefinelor. Oxidarea cu O_2 a hidrocarburilor la acizi carboxilici. Oxidarea aldehidelor la acizi.
Ru	Depus pe suport Film Suspensie în apă	Reacţii de schimb izotopic H → D. Sinteza amoniacului şi descompunerea NH_3. Reacţii de hidrogenare a olefinelor, hidrocarburilor aromatice, grupelor funcţionale carboxilice, nitrililor carbonilici, grupei nitro, hidrocracarea fracţiilor petroliere. Denitrifierea şi desulfurarea compuşilor organici cu azot şi sulf. Hidrogenarea CO şi CO_2 la hidrocarburi, alcooli, acizi carboxilici, esteri. Hidroformilarea olefinelor la aldehide. Reacţii de aromatizare a naftenelor. Arderea H_2, sinteza acidului cianhidric, din CH_4, O_2 şi NH_3. Hidrogenarea ligninei.
RuO_2	Ca atare sau depus pe suport	Hidrogenarea nucleului piridinic, nucleului benzenic substituit, aldehidelor la alcooli, acizilor carboxilici la alcooli. Descompunerea acidului formic. Dehidrogenarea etilbenzenului la stiren.
Carbonili de ruteniu $RuCl_2$ $RuCl_4$	În fază omogenă Complex cu fenol sau *n*-butilfosfine sau în soluţie	Oxidarea cu aer a parafinelor la acizi graşi. Polimerizarea butadienei. Hidratarea acetilenelor la aldehide şi cetone. Oxidarea fenantrenului la fenantrenchinonă.
Săruri complexe ale alchil-Ru. Naftenat de Ru	În soluţie	Descompunerea apei oxigenate. Hidroformilarea olefinelor la esteri.
Os	Depus pe suport	Hidrogenarea olefinelor la parafine, derivaţilor carbonilici la alcooli, nitroderivaţilor la amine. Hidrocracarea fracţiilor petroliere. Descompunerea apei oxigenate.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
OsO_2, OsO_4 Complecşi ai osmiului	Pe suport Suspensie în solvenţi organici În soluţie	Hidrogenarea CO la alcooli. Oxidarea cu apă oxigenată a dienelor la glicoli nesaturaţi şi olefinelor la aldehide, cetone, acizi carboxilici. Conversia tioureei la uree. Oxidarea naftenelor la cetone şi alcooli. Oxidarea toluenului la benzaldehidă şi etiltoluenului la acetofenonă şi feniletanol.
Rh	Depus pe suport, film, site, suspensii în solvenţi organici şi în apă	Reacţii de schimb izotopic H → D. Sinteza amoniacului, descompunerea NH_3. Izomerizarea *n*-parafinelor la izoparafine. Hidrogenarea legăturilor multiple C—C, hidrogenarea nucleului aromatic, hidrogenarea grupelor funcţionale nitrilice, nitrozaminice, nitro. Conversia CO cu apă la parafine superioare şi cu metanol la parafine, acizi şi esteri, hidroformilarea olefinelor la derivaţi oxigenaţi. Oxidarea SO_2 la SO_3, arderea H_2. Oxidchidrogenarea compuşilor organici saturaţi la derivaţi ai olefinelor. Oxidarea NH_3 cu ozon.
RhO_2 Carbonili de Rh $RhCl_3$	Depus pe suport În soluţie În soluţie ca atare sau sub formă de complecşi.	Hidrocracarea fracţiilor petroliere. Dehidrogenarea etilbenzenului la stiren. Descompunerea acidului formic. Hidroformilarea olefinelor. Izomerizarea structurală a olefinelor. Polimerizarea butadienei. Clorurarea cu Cl_2 a naftenelor şi hidrocarburilor aromatice. Transesterificări.
Ir	Pe suport Film, site	Reacţii de schimb izotopic H → D. Sinteza amoniacului, arderea H_2. Hidrogenarea legăturilor multiple C—C şi derivaţilor funcţionali ai hidrocarburilor. Aromatizarea naftenelor. Reacţii de oxidehidrogenare a compuşilor organici.
IrO_2 Carbonili de Ir $IrCl_3$	Pe suport În soluţie În soluţie sau depus pe suport	Oxidarea NH_3 cu ozon. Descompunerea acidului formic. Dehidrogenarea etilbenzenului la stiren. Oxidarea parafinelor la acizi graşi. Polimerizarea dienelor. Clorurarea cu Cl_2 a nucleului aromatic. Dehidroclorurarea cloroetanului. Policondensarea diazometanului.
Pd	Depus pe suport Film sau sită Suspensie în solvenţi Negru de Pd	Reacţii de schimb izotopic H → D. Izomerizarea *o-p*-H_2. Izomerizări structurale ale compuşilor organici. Hidrogenarea selectivă a legăturilor multiple C—C, hidrogenarea nucleului aromatic la naftene, hidrodezalchilarea derivaţilor alchil-aromatici. Hidrogenarea chinonelor la hidrochinone şi a azoderivaţilor la diazoderivaţi. Hidrogenarea destructivă a compuşilor oxigenaţi. Descompunerea alchilaminelor în parafine şi amoniac. Hidrogenarea peroxizilor organici la alcooli, a benzaldehidei la toluen, a nitroderivaţilor la amine, a anhidridei acetice la acetaldehidă şi etanol. Reacţii de dehidrociclizare. Reducerea oxizilor de azot cu NH_3. Descompunerea acidului formic, ozonului, amoniacului, oxizilor de azot, apei oxigenate. Oxidarea selectivă a hidrocarburilor la aldehide, cetone, alcooli, acizi carboxilici. Oxidarea H_2 la apă oxigenată, CO la CO_2, SO_2 la SO_3, NH_3.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
Pt	Depus pe suport Negru de Pt Granule Sită Film	Reacţii de schimb izotopic H → D. Izomerizarea *n*-parafinelor la izoparafine, izomerizarea ciclurilor naftenice, hidrocracări, dehidrociclizări, reacţii de aromatizare a hidrocarburilor, izomerizarea dublelor legături, izomerizări *cis-trans*, polimerizarea monomerilor alilici, stirenului, acetilenei, hidrogenarea legăturilor multiple C—C. Hidratarea acetilenei la aldehidă acetică. Hidrogenarea grupelor carbonilice din aldehide, cetone, esteri. Hidrogenarea nitrililor la amine. Hidrogenarea azoderivaţilor la amine. Hidrogenarea nitroderivaţilor la amine. Reacţii de dehidroclorurare. Hidrogenarea destructivă a aminelor la hidrocarburi şi amoniac. Reducerea cu hidrogen a oxizilor de azot. Descompunerea peroxizilor organici şi a apei oxigenate. Decarbonilarea aldehidelor, decarboxilarea acizilor carboxilici şi anhidridelor lor. Descompunerea amoniacului şi a oxizilor de azot. Oxidarea olefinelor la aldehide şi cetone şi a toluenului la benzaldehidă. Oxidarea alcoolilor la aldehide şi cetone. Arderea completă a hidrocarburilor la CO_2 şi apă. Oxidarea totală a compuşilor organici. Oxidarea cu oxigen molecular a H_2, NH_3, CO, SO_2, H_2S. Sinteza acidului cianhidric şi nitrililor din hidrocarburi şi amoniac sau oxizi de azot. Oxidarea substanţelor organice cu ozon şi peroxizi.
PtO_2	Ca atare, depus pe suport sau în suspensie	Reacţii de schimb izotopic H → D. Hidrogenarea legăturii duble C=C din compuşi organici nesaturaţi, hidrogenarea ciclurilor aromatice. Hidrogenarea grupelor funcţionale —CN, —CO. Oxidarea zaharurilor la acizi zaharici. Reacţii de dehidroclorurare.
H_2PtCl_6	În soluţie	Reacţii de polimerizare a monomerilor cu siliciu şi a clorurii de benzil. Reacţii de condensare a silanilor.
Cu	Depus pe suport Granule Filme Cu — Raney Site	Reacţii de schimb izotopic H → D. Izomerizarea *o-p*-H_2. Izomerizări structurale şi la grupe funcţionale. Aromatizarea naftenelor. Sinteza alchilclorosilanilor din cloruri de alchil şi siliciu. Oxidarea alcanilor la aldehide. Hidrogenarea selectivă a legăturilor C=C şi C≡C în compuşi organici nesaturaţi.
CuO	Depus pe suport sau în fază lichidă	Reacţii de decarbonilare şi decarboxilare. Hidrogenarea CO şi CO_2 la metan şi metanol. Hidrogenarea aldehidelor şi cetonelor la alcooli. Conversia alcoolilor cu amoniac la nitrili. Hidrogenarea nitroderivaţilor la amine. Reacţii de esterificare. Dehidrosulfurarea compuşilor organici cu sulf. Dehidrogenarea alcoolilor la aldehide şi cetone. Condensarea acetaldehidei la aldehidă crotonică. Descompunerea apei oxigenate şi a oxizilor de azot. Oxidarea parafinelor şi a olefinelor la aldehide. Arderea totală a hidrocarburilor la CO_2 şi apă. Oxidarea cu oxigen molecular a H_2, CO, NH_3, N_2O, HCl, As_2O_3, ZnS.
CuS	Depus pe suport	Oxidarea CO cu oxizi de azot. Oxidarea parafinelor la alcooli. Dimerizarea olefinelor şi dienelor. Hidrogenarea nitroderivaţilor. Adiţia aminelor la acetilene.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
CuCl	În fază lichidă	Izomerizarea structurală a derivaţilor cloruraţi. Hidroliza derivaţilor halogenaţi. Halogenarea hidrocarburilor. Dimerizarea olefinelor şi acetilenelor.
$CuSO_4$	În soluţie	Eterificări şi esterificări. Copolimerizarea alchenoxizilor cu alcooli.
Cu_3PO_4	În soluţie	Hidratarea acetilenei la aldehidă acetică. Alchilarea hidrocarburilor aromatice cu olefine. Conversia alcoolilor în acizi carboxilici prin reacţii de carbonilare.
Derivaţi organici ai cuprului	Acetilură Laurat Stearat Naftenat	Condensarea aldehidelor cu acetilena. Oxidarea hidrocarburilor la peroxizi şi acizi. Descompunerea hidroperoxizilor organici. Policondensarea diazoalcanilor.
Cu^{2+}	În soluţie	Descompunerea apei oxigenate şi a hidrazinei. Condensarea acetilenelor cu acid cianhidric.
Ag	Depus pe suport Granule Film În suspensie	Izomerizarea *o-p*-H_2. Reacţii de schimb izotopic $H \rightarrow D$, $^{16}O-^{18}O$. Hidrogenarea C=C, C=O, $-NO_2$ (oxime). Reacţii de descompunere a apei oxigenate, peroxizilor organici, diazoderivaţilor, acizilor carboxilici, oxizilor de azot. Izomerizarea oxidului de propenă la aldehidă propionică. Sinteza fenilclorosilanilor din clorobenzen şi siliciu. Disproporţionarea aldehidelor la alcooli şi acizi. Dehidrogenarea alcoolilor la aldehide şi cetone. Oxidarea olefinelor cu oxigen la alchenoxizi. Oxidarea aldehidelor la acizi carboxilici. Dehidrogenarea oxidativă a aminelor la nitrili. Oxidarea cu oxigen a H_2, CO, HCN, NH_3, P sau SO_2, ZnS. Sinteza acrilonitrilului din propenă şi NO.
Ag_2O	Depus pe suport În fază lichidă	Oxidarea hidrocarburilor alchilaromatice la aldehide, acizi, hidroperoxizi. Oxidarea aldehidelor la acizi carboxilici. Oxidarea amoniacului la hidrazină. Sinteza melaminei prin condensarea oxidativă a acidului cianhidric cu amoniac.
Săruri anorganice de argint (azotat, sulfat, clorat, fosfat, clorură)	Depuse pe suport În solvenţi	Polimerizarea şi copolimerizarea eterilor vinilici, monomerilor acrilici şi alilici. Hidratarea acetilenelor cu formarea de aldehide. Adiţia amoniacului la dubla legătură C=C. Transformarea carbonatului de amoniu în uree. Oxidarea compuşilor aromatici la grupele funcţionale substituente. Halogenarea olefinelor la dubla legătură. Oxidarea unor compuşi anorganici : NH_4OH la N_2, $Ce^{3+} \rightarrow$ $\rightarrow Ce^{4+}$, $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$, $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$, fosfiţilor la fosfaţi, $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$.
Ionii Ag^+	În soluţie	Descompunerea hidroperoxizilor organici.
Compuşi organici ai Ag (naftenat, acetilură)	În soluţie	Oxidarea grupelor laterale alchilice din hidrocarburile aromatice la alcooli, aldehide, acizi. Condensarea formaldehidei cu acetilene.
Au	Depus pe suport Film Suspensii coloidale	Izomerizarea *o-p*-H_2, schimb izotopic H→D. Polimerizarea stirenului. Hidrogenarea cetonelor la alcooli, nitroderivaţilor la amine, NO la hidroxilamină, I_2 la HI, N_2O la N_2 şi apă. Descompunerea acidului formic, apei oxigenate, ozonului. Policondensarea diazoparafinelor. Condensarea benzenului la difenil. Oxidarea propenei la oxid de propenă. Oxidaren totală a C, CO, H_2, SO_2, HCN. Oxidarea ferocianurii la ferricianură. Flodurarea benzenului. Policondensarea clorurii de benzil.
$AuCl_3$	În suspensie	

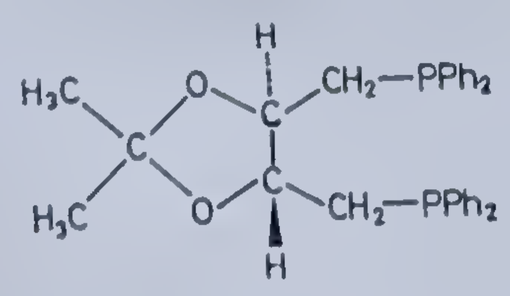
Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
Zn	Granule Filme Scheletat	Izomerizarea *o-p*-H_2. Hidrogenarea legăturilor multiple C—C, a aldehidelor şi cetonelor la alcooli.
ZnO	Depus pe suport	Policondensarea diazoalcanilor. Dehidrogenarea metanolului.
	În suspensie	Izomerizarea alcoolului alilic la propionaldehidă. Polimerizarea butadienei.
		Hidratarea olefinelor şi acetilenelor la alcooli, aldehide, cetone. Hidroliza nitrililor la amide. Sinteza nitrililor din olefine şi acetilene prin condensare cu acid cianhidric. Condensarea acetilenelor cu amine şi alcooli cu formare de monomeri vinilici substituiţi. Izomerizarea *o-p*-H_2, reacţii de schimb izotopic H → D. Sinteza alcoolilor prin hidrogenarea CO. Hidrogenarea nitrobenzenului la anilină. Condensarea acetaldehidei la crotonaldehidă şi la butadienă. Condensarea butanolului cu acetonă la pentadiene. Alchilarea anilinei cu metanol la dimetilanilină. Sinteza ciclului piperazinic din etanolamine şi NH_3. Decarboxilarea acizilor organici. Deshidratarea acizilor carboxilici la cetone. Descompunerea H_2O_2, N_2O, NO, hidrazinei. Dehidrogenarea alchilbenzenilor la monomeri stirenici.
ZnS	Depus pe suport	Dehidrogenarea alcoolilor la aldehide şi cetone. Dehidrogenarea alcoolilor la diene. Reacţii cuplate de hidrogenare-dehidrogenare (de exemplu etanol — acroleină, acetaldehidă — alcool alilic). Reacţii de schimb izotopic $^{16}O—^{18}O$. Oxidarea totală a hidrocarburilor, H_2, CO, NH_3. Hidratarea propilenei la acetonă. Conversia hidrocarburilor şi cocsului cu CO_2 la CO. Hidrogenarea selectivă a dienelor la olefine. Reacţii de esterificare a dianhidridelor acizilor carboxilici cu alcooli.
Săruri anorganice de zinc (halogenuri, sulfat, fosfat, azotat)	Ca atare sau depuse pe suport În solvenţi organici şi în apă	Conversia mercaptanilor la tioeteri. Sinteza nitrililor din alcooli, amoniac şi oxigen. Izomerizarea structurală a olefinelor, xilenilor, naftenelor, clorobenzenilor, derivaţilor cu azot, esterilor, eterilor. Polimerizarea şi copolimerizarea olefinelor, alchenoxizilor, policarbonaţilor ciclici, siloxanilor, aldehidelor, cetonelor. Hidratarea olefinelor la alcooli şi a acetilenelor la aldehide. Sinteza mercaptanilor din olefine şi H_2S. Halogenarea olefinelor, parafinelor şi aromatelor. Oxidarea alcoolului alilic cu apă oxigenată la glicerină. Alchilarea nucleului aromatic cu olefine, acetilene, alcooli, eteri, cloroderivaţi.
Săruri de zinc ale acizilor organici (acetat, naftenat)	Depuse pe suport În soluţie	Condensări de aldehide la olefine. Hidrocracarea parafinelor. Eterificarea alcoolilor şi esterificarea acizilor cu alcooli. Hidroliza aminelor aromatice la fenoli. Conversia alcoolilor la hidrocarburi. Conversia amidelor la nitrili. Reacţii de dehidroclorurare cu formare de olefine. Sinteza piridinelor din acetilenă şi NH_3. Aromatizarea olefinelor. Oxidarea H_2S la SO_2. Sinteza esterilor vinilici din acetilene şi acizi carboxilici. Oxidarea alchilbenzenilor la aldehide şi acizi carboxilici. Oxidarea parafinelor la acizi graşi.
Derivaţi organici de tip dialchil-zinc	În soluţie	Polimerizarea şi copolimerizarea monomerilor vinilici, dienelor, olefinelor. Polimerizarea acetilenelor. Polimerizarea alchenoxizilor.

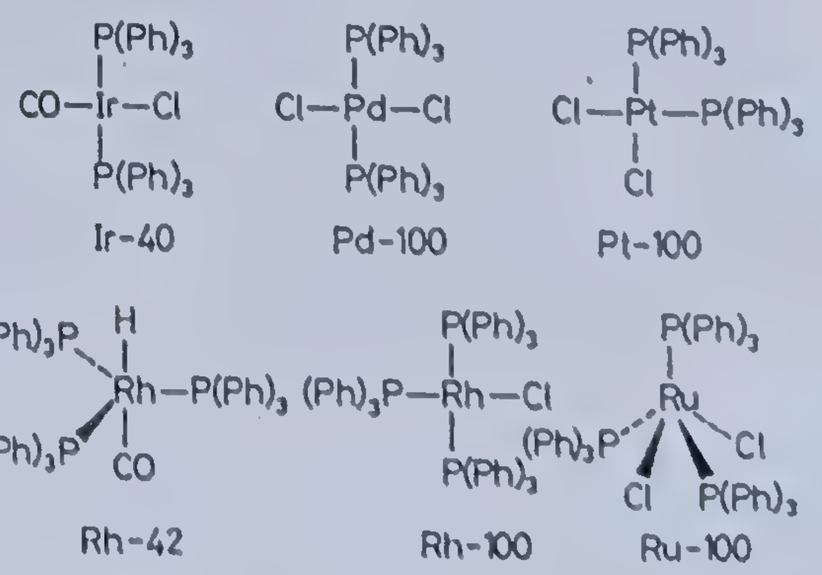
Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
Cd	Pe suport	Reducerea aldehidelor la alcooli. Hidrogenarea acizilor graşi la alcooli, a nitroderivaţilor la amine. Policondensarea diazoalcanilor. Descompunerea metanolului la CO. Decarboxilarea acizilor organici la aldehide şi cetone. Sinteza acroleinei din formaldehidă şi acetaldehidă.
CdO	Depus pe suport	Descompunerea mercaptanilor, apei oxigenate, oxizilor de azot. Dehidrogenarea alchilbenzenilor la monomeri stirenici. Aromatizarea naftenelor şi aminelor ciclice. Deshidratarea alcoolilor la aldehide şi cetone. Descompunerea oxizilor de azot. Oxidarea CO la CO_2.
CdS	Depusă pe suport	Descompunerea apei oxigenate. Deshidratarea alcoolilor la cetone.
Fosfaţi de Cd	Depuşi pe suport	Sinteze de baze piridinice din alcooli nesaturaţi şi NH_3. Hidroliza clorobenzenilor la fenoli. Deshidratarea alcoolilor la olefine şi a amidelor la nitrili. Dehidrogenarea alcoolilor la cetone. Clorurarea olefinelor.
$CdCl_2$	În soluţie	Polimerizarea clorurii de benzoil. Hidratarea acetilenelor la aldehide.
CdF_2	Depusă pe suport	Fluorurarea olefinelor.
Săruri organice ale cadmiului	Depuse pe suport În soluţie	Sinteza esterilor vinilici din acetilene şi acizi carboxilici. Obţinerea poliesterilor tereftalici. Sinteza tereftalatului de K din benzoat de K şi CO_2. Sinteza vinilcetonelor din acetilene şi formaldehidă.
Derivaţi organici de tip alchilcadmiu	În soluţie	Polimerizarea şi copolimerizarea monomerilor vinilici şi alchenoxizilor.
Hg	Lichid Depus pe suport Filme	Descompunerea apei oxigenate şi a acidului formic. Oxidarea NO la NO_2. Condensarea acrilonitrilului cu metacrilat de metil.
HgO, Hg_2O	Ca atare sau depus pe suport	Oxidarea alcoolului alilic cu H_2O_2 la glicerină. Dehidrogenarea alcoolilor la cetone. Oxidarea CO la CO_2.
HgS	În suspensie	Dimerizarea ciclopentadienei. Fluorurarea acetilenei.
$HgCl_2$ $HgSO_4$ Fosfaţi de Hg	Pe suport	Sinteza clorurii de vinil din acetilenă şi HCl. Hidratarea acetilenelor la aldehide. Adiţia aminelor la acetilene.
Hg^{2+}	În soluţie	Reacţii de eterificare şi esterificare. Oxidarea picolinelor la acizi nicotinici şi a xilenilor la acizi carboxilici.
Derivaţi organici de tip alchilmercur	În soluţie	Polimerizarea şi copolimerizarea monomerilor vinilici.

stanţe organice ca etilendiamina, alchilfosfinele, fenilfosfinele, cicloocta-1,5-diena, norbornadiena sau substanţe mai complicate, de tipul [(—) -DIOP], [(—)-2,3-O-izopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfin)butan] :



Complecşii metalici sînt utilizaţi drept c. în reacţii de hidrogenare a alchinelor şi alchenelor la alcani, hidrogenarea polienelor, hidrogenări asimetrice, dehidrogenări, reacţii de carbonilare-decarbonilare, hidroformilări, oligomerizări, izomerizări ale alchenelor, hidrosililări, oxidări. Aplicaţii catalitice largi au, de exemplu, complecşii comercializaţi de Johnson Matthey-Kozernn (JMC), de tipul :



Obținerea c. organici și enzimatici constituie probleme de sinteză organică (v. *Rășini schimbătoare de ioni* și *Semiconductori organici*) și enzimologie (v. *Enzime*). Probleme specifice de fabricare prezintă c. heterogeni solizi, care pînă în prezent sînt și cei mai mult utilizați în lucrările de laborator și în industrie. C. solizi nu sînt întotdeauna complet definiți prin compoziția chimică, structură și textură și în multe cazuri este necesar să se cunoască „istoria" preparării lor în toate etapele tehnologiei, procedeele de fabricare utilizate putînd influența în mare măsură activitatea și selectivitatea lor. Cu toate că tehnicile de preparare ale c. solizi sînt foarte variate, în toate cazurile se pot distinge cîteva etape de bază, care la rîndul lor pot fi realizate prin procedee diferite și cu utilaje specifice. Aceste etape sînt: obținerea fazei active, depunerea fazei active pe suport, fasonarea, tratamentele termice și activarea finală a c.

a). *Obținerea fazei active.* Faza activă care în cazul c. micști și polifuncționali (v. și *Cataliză*) poate să aibă o compoziție chimică complicată se poate obține pe cale uscată, prin amestecarea în stare solidă a componenților ca atare sau sub formă de combinații chimice simple, urmată de calcinare într-un regim termic adecvat pentru trecerea tuturor componenților în oxizi sau pe cale umedă, prin precipitare sau coprecipitare (v. *Precipitare*) din soluții ale componenților c. cu reactivi care determină trecerea acestora în forme insolubile. Pentru procedeele uscate se preferă utilizarea carbonaților, azotaților, sărurilor organice sau hidroxizilor, care se descompun la temperaturi relativ joase de 300—400°C. Reacțiile de acest tip (Solid → Solid + Gaz) conduc la mase de contact cu porozitate mare, cînd calcinarea se realizează la temperaturi la care nu au loc fenomene de sinterizare (v. *Sinterizare*). Pentru procedeele umede sînt preferați azotații și în mai mică măsură halogenurile sau sulfații deoarece ionii Hal^- și SO_4^{2-} sînt adsorbiți puternic de gelul precipitat, se spală greu și, ajungînd în produsul finit, pot determina micșorarea activității sau modificarea selectivității c. Omogenitatea macroscopică și microscopică a gelului precipitat se asigură numai dacă în tot cursul operației parametrii de lucru, în principal concentrațiile soluțiilor și *p*H-ul, se mențin constanți. Această condiție se realizează mai ușor în sistemele continue de precipitare. În cazul c. multicomponenți ordinea de introducere a acestora este importantă datorită solubilității lor diferite în mediul de lucru care determină obținerea de geluri cu compoziție variabilă. Gelul tip monolit, după uscare și calcinare poate constitui catalizatorul finit, sau precipitatul, după filtrare, spălare și uscare se prelucrează în continuare ca în cazul tehnologiilor pe cale uscată. O metodă aparte de obținere a fazei active aplicată în cazul c. metalici o constituie topirea. În funcție de tipul de reactor și de proces, se pot obține blocuri de c. prin topirea în flacără de oxigen a metalului pur împreună cu activatorii și modificatorii corespunzători, tragerea de fire metalice sau aliaje, care se țes sub formă de site, sau prin topirea metalului sau aliajului activ împreună cu un alt metal, de preferință aluminiu sau siliciu, care au proprietatea de a se dizolva în alcalii. Forma activă a acestor c., cunoscuți sub numele de c. Raney (M. Raney, 1925) sau c. scheletați, se obține prin tratarea aliajului cu alcalii. În cazul c. zeolitici sînt necesare operații suplimentare la sinteză și modificare, cum sînt cristalizarea sau schimbul ionic (v. și *Zeoliți*).

b). *Depunerea fazei active pe suport.* Sînt destul de rare cazurile în care faza activă se utilizează ca atare, de cele mai multe ori substanța activă se depune pe suporți potriviți (v. și *Suporți*). Trebuie menționat însă că delimitarea între suport și faza activă nu este întotdeauna evidentă, suportul avînd un rol activ și uneori chiar sinergetic (v. *Sinergism*). Depunerea c. pe suport se face prin impregnarea acestuia cu o soluție care conține elementele active sau prin formarea fazei active în prezența suportului. Prima variantă are avantajul că rezistența mecanică și textura necesară c. sînt realizate în cursul fabricării suportului, impregnarea poate să fie însă neuniformă. Adîncimea de pătrundere a substanței active în masa suportului poate fi dirijată, fie în scopul economisirii componentei active, adesea foarte scumpă, fie pentru concentrarea sa pe suprafața c. Cînd formarea și depunerea fazei active pe suport se face într-o singură etapă, problemele de rezistență mecanică și textură trebuie rezolvate în operația de fasonare.

c). *Fasonarea* c. Amestecul de fază activă, suport și eventual liant și agent de curgere după ce se omogenizează în utilaje de tip malaxor se fasonează pentru obținerea formei și dimensiunilor dorite ale granulelor de catalizator. Fasonarea prin tabletare realizată cu amestecul uscat, sub formă de pulbere, permite obținerea de c. cu forme speciale: ca cilindri, șei, inele etc., au însă rezistență mecanică mai mică decît alte tipuri de c. și prezintă tendințe de fisurare în cursul ciclurilor de încălzire-răcire. Mașinile de pastilare sînt utilaje scumpe, greu de întreținut și cu consum ridicat de energie, motive pentru care operația de tabletare se înlocuiește, atunci cînd este posibil, cu extruderea sau granularea din paste de consistență potrivită. C. microsferici utilizați în reactoare cu strat fluidizat se obțin prin atomizarea unei suspensii care conține substanța activă, suportul și liantul. Dimensiunile și repartiția granulometrică a microsferelor pot fi reglate prin modificarea diametrului duzei sau a turației discului de dispersie, dar și prin modificarea unor caracteristici a suspensiei cum sînt conținutul în solide, viscozitatea sau tensiunea superficială. Sînt utilizate de asemenea metode de coagulare în picătură.

d). *Tratamentul termic final.* C. fasonat se usucă pînă la o umiditate mai mică de 4% și în final se calcinează într-un regim termic care depinde de modul de preparare și de tipul de c. Un tratament termic corespunzător asigură stabilitatea structurii poroase a c., sudează fisurile și elimină tensiunile, conducînd la un solid cu rezistență mecanică stabilă și care corespunde condițiilor de proces în care este utilizat. Între rezistența mecanică a c. și structura lor poroasă, determinată de caracteristicile reacției catalizate, se realizează în general un compromis, astfel încît rezistența mecanică să nu scadă sub o valoare minimă, acceptabilă în practică. Ecuația lui Rebinder corelează mulțumitor rezistența mecanică *Pm* (kg/cm^2) a solidelor cu porozitatea lor *P* (cm^3/cm^3):

$$Pm = 10^{10}\, p_1 \frac{1}{d^3}\left(\frac{\alpha}{n}\right)^2$$

în care $p_1 = \frac{E}{10} b^2$ (E = modulul de elasticitate, b^2 = aria contactului individual între particule) iar $d = 2r\alpha$ (r = raza particulelor), iar α este un coeficient legat de parametrul structural n prin relația $\alpha = \sqrt{\frac{4}{\pi} n^3 - 2n + 1}$, parametrul n fiind la rîndul său dependent de porozitatea P prin relația:

$$1 - P = \frac{\pi}{2n^3}\left(1 - \frac{2}{3n}\right)$$

Tratamentul termic final nu trebuie să determine modificări de fază sau compoziție chimică care să conducă la forme inactive ale c. Modificatorii texturali mărește stabilitatea termică a c. prin stabilizarea fazei active, micșorarea tendinței de creștere a cristalitelor fazei active, respectiv aglomerarea acestora sau favorizează formarea fazei catalitic active. Exemple clasice de promotori texturali sînt adaosurile de Al_2O_3 la c. de fier, care reduc tendința de sinterizare și împiedică creșterea cristalelor de α-Fe, adaosurile de 10% SiO_2 la alumină, care micșorează brusc dimensiunile cristalelor de

γ-Al_2O_3 şi împiedică aglomerarea acestora la temperaturi ridicate, adausurile de P_2O_5 la MoO_3.Bi_2O_3, care favorizează formarea fazei active β, sau adaosurile de Cr_2O_3, la c. de Ni care împiedică creşterea cristalelor de Ni. Modificatorii texturali nu schimbă energia de activare a reacţiei, spre deosebire de modificatorii structurali, care măresc numărul centrilor activi şi uneori natura acestora, determinînd prin aceasta schimbări profunde ale proprietăţilor catalitice şi implicit micşorarea energiei de activare a reacţiei (v. şi *Cataliză*).

e). *Activarea finală.* În majoritatea cazurilor, înainte de utilizare se efectuează o operaţie de activare a c., chiar dacă aceasta se rezumă la un tratament în reactorul catalitic cu reactantul, însă în condiţii blînde de lucru respectiv temperaturi cu 50—100°C mai scăzute decît regimul normal de funcţionare şi viteze spaţiale mici de 25—50 % din încărcarea specifică normală. Scopul acestui tratament este de a evita distrugerea bruscă a centrilor foarte activi din c. proaspăt şi stabilizarea suprafeţei active a acestuia. Există situaţii, cum este cazul c. metalici, care nu devin activi decît după o operaţie de reducere cu H_2 sau alt gaz reducător. C. scheletaţi devin activi după un tratament cu alcalii urmat de reducere cu hidrogen. Evident, la prepararea c. enzimatici fazele de calcinare şi activare lipsesc, deşi o anumită structurare în timp a centrilor activi ai enzimei, în paralel cu creşterea activităţii catalitice a enzimei imobilizate, a fost observată în unele cazuri.

Dezactivarea c. După o perioadă de funcţionare, în condiţii de proces, a cărei durată depinde de tipul de c. şi de parametrii de lucru, se observă o diminuare a activităţii catalitice, adesea însoţită de modificarea selectivităţii. Fenomenul de dezactivare a c. are numeroase cauze, care în unele cazuri nu sînt cunoscute. Cele mai frecvente cauze ale dezactivării c. sînt depunerile de produse grele sau cocs care obturează porii c. şi acoperă centrii activi, fixarea reversibilă sau ireversibilă de impurităţi pe centrii activi ai c., substanţe care în contrast cu activatorii sînt numite otrăvuri sau promotori negativi, creşterea dimensiunii cristalelor sau sinterizarea c. soldată cu micşorarea apreciabilă a suprafeţei specifice, modificarea fazei active prin reducere sau oxidare, distrugerea mecanică a c., pierderea unor componente active din compoziţia lor, fenomene definite prin denumirea generică de îmbătrînire a c. Cînd prin diverse procedee de regenerare, specifice fiecărui caz în parte, activitatea c. se restabileşte, dezactivarea se numeşte reversibilă. Numărul de cicluri de reacţie-regenerare este limitat de fenomenele de îmbătrînire ireversibile şi determină durata totală de funcţionare, respectiv viaţa catalizatorului. Lungimea unui ciclu activ poate varia de la cîteva minute la mai mulţi ani. Unele substanţe chimice cu atomi care posedă dublete de electroni neparticipanţi, cum sînt compuşii organici cu sulf sau azot, otrăvesc ireversibil multe tipuri de c., mai ales metalici, din această cauză este necesară îndepărtarea acestor compuşi din reactanţi, pînă la limite determinate experimental, pentru o viaţă a c. stabilită din considerente tehnice şi economice. Cînd legăturile formate între otravă şi centrul activ sînt relativ slabe, c. poate fi regenerat, adesea prin simpla încălzire pînă la 350—450°C. Un caz tipic de otrăvire reversibilă îl constituie dezactivarea c. de Pd cu molecule de apă. Compuşii organici cu sulf constituie otrăvuri ireversibile pentru c. de Fe, Ni, Pt şi Pd. Otrăvurile ca şi activatorii modifică energia de activare a reacţiei catalizate. Cînd otrava măreşte selectivitatea în produşii doriţi, este considerată în general activator.

CATALIZATORI PENTRU ALCHILARE, catalizatori ai interacţiei directe a izoalcanilor cu alchene şi a hidrocarburilor aromatice cu: alchene, halogenuri de alchil, alcooli alifatici, cu formarea unor noi legături C—C, prin substituţia unui proton din molecula hidrocarburii de bază cu un radical alchil. Alchilarea aromatică în prezenţa catalizatorului $AlCl_3$ a fost descoperită de Friedel şi Crafts în 1877. Alchilarea izoalcanilor cu alchene a prezentat interes industrial, în scopul obţinerii carburanţilor sintetici cu cifră octanică ridicată. Independent de natura reactanţilor pentru alchilare se utilizează catalizatori puternic acizi, care se clasifică în două grupe principale: catalizatori acizi protonici de tip Brönsted (H_2SO_4, HF, H_3PO_4); catalizatori de tip acid Lewis ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, $TiCl_3$, BF_3, $FeCl_3$). Alchilarea se poate efectua atît în cataliza heterogenă cît şi omogenă.

Alchilarea alcanilor. La alchilarea catalitică a alcanilor cu alchene participă numai izoalcani, în principal izobutene, în ordinea reactivităţii alchenei: izobutenă > *n*-butene > propenă > etenă. Reacţia principală în cazul alchilării izobutanului cu izobutena, în stare pură, conduce la izooctan, 2,2,4-trimetilpentan, cu cifra octanică 100. În practică se utilizează amestecuri de hidrocarburi C_3—C_4 şi rezultă, după reacţie, un alchilat cu 94—98 cifra octanică, format din izomeri, izohexani — izooctani. Se produc şi reacţii secundare de izomerizare, cracare, oligomerizare. Din punct de vedere termodinamic, reacţia este exotermă şi se produce cu micşorarea numărului de molecule din sistem. Exotermicitatea procesului rezultă din valorile căldurilor de reacţie, raportate la 1 kg de alchilat produs; de exemplu, la alchilarea izobutanului cu: propena ΔH = —780 kJ/kg, cu butene ΔH = =—675 kJ/kg, cu pentene ΔH = —550 kJ/kg. În calitate de materii prime se utilizează fracţii de hidrocarburi C_2—C_4, separate din gazele de la cracarea termică, cracarea catalitică, piroliza benzinei, astfel: fracţia C_4 care conţine *n*- şi *i*-butan, *n*-şi *i*-butene; fracţia C_3 care conţine propenă şi propan, fracţia C_2 care conţine etan şi etenă. În industrie s-au dezvoltat următoarele procedee: a) procedeul Stratford cu catalizatori H_2SO_4 şi condiţii de operare: temperatura 10—20°C, presiunea =1—3 atm, raport molar *i*-butan/alchenă =20—22, b) procedeul U.O.P. şi Phillips cu catalizatori HF (anhidru) şi condiţii de operare: temperatura = 27—38°C, presiunea = = 14 atm, raport molar *i*-C_4/alchene = 3,5—6. Procedeele diferă şi prin compoziţia constructivă şi funcţională a reactoarelor.

Alchilarea hidrocarburilor aromatice, caracterizată prin reacţia de substituţie electrofilă a nucleului benzenic cu grupări alchil. În alchilarea aromatică, alături de grupele de catalizatori menţionaţi se mai utilizează şi catalizatori acizi solizi; H_3PO_4(P_2O_5)/diatomită, Al_2O_3—SiO_2; zeoliţi sintetici, cît şi sescvihalogenuri de alchil-aluminiu. Mecanismul alchilării aromatice catalizată de $AlCl_3$ sau $AlCl_3$—HCl a fost fundamentat prin lucrările efectuate în principal de: F. W. Witmore (1932), S. A. Olah (1957), C. D. Neniţescu şi colab. (1959). Se consideră formarea intermediarilor ioni de carbon şi a unor formaţiuni ionizate, complecşi π şi σ prin interacţia în prima treaptă dintre catalizatori şi agentul de alchilare (alchena), care în treapta a doua interacţionează cu hidrocarbura aromatică. Complexul catalizator-alchenă poate exista în mediul de reacţie şi sub forma unor perechi de ioni solvataţi. Alchilarea aromatică se poate realiza şi în cataliza bazică, în prezenţa catalizatorilor pe bază de compuşi cu Na, K, Li, sub forma unor complecşi cu hidrocarbura aromatică, sau catalizatori zeoliţi sintetici schimbaţi cu K. În aceste cazuri, agenţii de alchilare pot fi alchene sau metanol. Alchilarea toluenului cu metanol în cataliza acidă cu zeoliţi de tip Y sau ZSM-5 conduce la xileni; iar în cataliza bazică la etilbenzen şi stiren. În cataliza bazică substituţia se produce în poziţie benzilică(C_6H_5·CH_2). Industrial prezintă importanţă deosebită următoarele reacţii şi procedee de alchilare a benzenului: cu *etenă* în scopul sintezei etilbenzenului, care prin dehidrogenare catalitică (v. *Catalizatori pentru dehidrogenare)* conduce la stiren. Procesul se realizează cu catalizatorul $AlCl_3$+HCl, temperatura = 95°C, raport molar benzen/etenă = 1/5—7. Consumul de catalizatori este de cca 10 kg per tona de etilbenzen. S-a recomandat şi un catalizator acid solid Al_2O_3—BF_3; cu *propenă* (fracţia C_3), în scopul obţinerii izopropilbenzenului care prin oxidare conduce la fenol şi acetonă, iar prin dehidrogenare la α-metilstiren. Procesul se realizează cu catalizator P_2O_5/diatomită, în condi-

ţiile: temperatură 180—225°C, $V_v = 2{,}5\ h^{-1}$, presiune 25—70 atm (procedeu U.O.P.). Pentru această reacţie se utilizează şi catalizatori de $AlCl_3$.HCl; cu *alchene superioare* C_{12}—C_{16} (cu dubla legătură în poziţia α), în scopul obţinerii unui alchilat, care serveşte ca materie primă la fabricarea detergenţilor biodegradabili (v. *Detergenţi*). Reacţia se produce conform cu parametrii operaţionali cît şi cu catalizatorii din tabelul 1.

Tabelul 1

Parametrii operaţionali, alchilarea benzenului cu alchene C_{12}—C_{16}

Catalizator	Temperatura, °C	Raport benzen/alchene	Raport alchene/catalizator
$AlCl_3$	55—60	3 mol benzen per mol alchene	25 mol alchene per mol $AlCl_3$
H_2SO_4	30	4—5mol benzen per mol alchene	2 vol.alchene per vol. catalizator
HF	0	4—9 mol benzen per mol alchene	2—3 kg alchene per kg HF

CATALIZATORI PENTRU CARBONILAREA ALCOOLILOR LA ACIZI CARBOXILICI, substanţe care catalizează reacţiile de carbonilare a alcoolilor, ROH sau eterilor, cu formare de acizi carboxilici RCOOH sau esteri corespunzători, conform ecuaţiei:

$$R—OH + CO \rightarrow R—COOH$$

Se pot obţine, de exemplu, pe această cale, acid acetic din metanol sau acid propionic din etanol.

Studiile de laborator în acest domeniu sînt foarte numeroase, cu toate că, pînă în prezent, se aplică industrial numai procesul de carbonilare a metanolului la acid acetic. Cele două variante industriale de fabricare a acidului acetic prin carbonilarea metanolului se deosebesc prin catalizatorii utilizaţi care determină şi condiţii foarte diferite de lucru. Astfel, pe carbonilul de cobalt, care se obţine în mediul de reacţie plecînd de la săruri, oxizi sau cobalt metalic, procesul are loc la 715 atm şi 250°C; utilizarea catalizatorilor pe bază de Rh permite reducerea presiunii la 30—40 atm şi a temperaturii la 180°C. Selectivitatea în acid acetic este de 90% în primul caz şi de 99% în al doilea. Reducerea presiunii de lucru prin modificarea catalizatorului pe bază de Co, creşterea activităţii catalizatorului de Rh în paralel cu reducerea pierderilor de metal şi descoperirea de noi sisteme catalitice constituie în prezent principalele direcţii de cercetare. Sistemele catalitice studiate şi performanţele de bază sînt prezentate în tabelul de mai jos. Modificarea catalizatorilor pe bază de cobalt nu a condus la micşorarea presiunii necesare de lucru sub 150—250 atm. Complecşii de Rh- fosfine realizează conversii ale metanolului la acid acetic de 95% la presiunea atmosferică. Eforturile de cercetare care se depun în continuare au ca obiectiv principal reducerea pierderilor de rhodiu în limite de economicitate acceptabile practic. Se afirmă că prin legarea ionică a complexului $Rh(CO)_2I_2$ cu răşini schimbătoare de ioni efectul de spălare al Rh se elimină iar catalizatorul are activitatea complexului omogen. Viaţa catalizatorului de Rh poate fi prelungită prin adaosuri de acizi halogenaţi sau halogenuri de alchil. Un catalizator complex de Rh, heterogenizat prin depunere pe cărbune, stabilizat cu CH_3I, se prepară prin dizolvarea $Rh(CO)Cl[P(C_6H_3)_3]$ în cloroform şi impregnarea C activ cu soluţia obţinută pînă la concentraţii de 0,72% Rh/C activ. Cloroformul se îndepărtează cu azot, se usucă sub vid, timp de 40 h la 70°C, se încarcă într-un reactor tubular, se încălzeşte la 280°C în curent de azot şi se tratează la această temperatură cu CH_3I, timp de 3 h.

Carbonilarea metanolului pe acest catalizator are loc la 240°C şi 25 atm. În aceste condiţii, conţinutul de Rh în efluent este de 0,0975 ppm. Dacă nu se face tratamentul cu CH_3I, concentraţia Rh în efluent creşte la 0,611 ppm. Procedeele care lucrează cu complecşi solubili de Rh dispun de procedee de recirculare a Rh aproape cantitative. Există de asemenea indicaţii de literatură că se pot realiza catalizatori pe bază de Ni superiori catalizatorilor de Rh. Catalizatorii complecşi pe bază de Ru se pare că depăşesc şi ei performanţele Rh. Aceste tipuri noi de catalizatori nu au fost încă verificate industrial. Reacţiile de carbonilare a alcoolilor superiori decurg în condiţii similare cu ale metanolului şi, în multe cazuri, pe aceleaşi tipuri de catalizatori. Unele substanţe care nu dau rezultate în cazul metanolului, pot cataliza reacţiile de carbonilare ale alcoolilor C_2—C_4. Astfel, amestecul HF—SbF_3 catalizează reacţiile de carbonilare ale alcoolilor C_2—C_4 la acizii corespunzători la presiunea atmosferică şi temperaturi cuprinse între —20 şi +30°C, cu randamente de 57—100%. Alcoolii polihidroxilici, ca etilenglicolul, glicerina sau sorbitolul, pot fi carbonilaţi la 75 atm şi 180°C pe sistemul catalitic $Rh_2(CO)_3Cl_2 + HI$. Catalizatorii pe bază de Rh, activaţi cu derivaţi halogenaţi, de exemplu sistemul catalitic $Rh(CO)_2 + HI$, în prezenţa apei, realizează carbonilarea amestecului metanol-etenă, la 185°C şi 40 atm, cu formarea unui amestec de acid acetic şi acid propionic.

Sisteme catalitice utilizate pentru reacţia de carbonilare a metanolului la acid acetic

Catalizator	Cocatalizator, promotor	Activator, ligand	Mediul de reacţie	Condiţii de lucru	Performanţe medii
1	2	3	4	5	6
A) Catalizatori pe bază de cobalt					
$Co_2(CO)_8$	—	HI, C_3H_5I	Omogen	160°C; 250 atm	Acid acetic; acetat de metil
$Co(CH_3COO)_2$	—	$P(C_4H_9)_3 + HI$	Omogen	200°C; 350 atm	Conversia metanolului 26%. Selectivitatea în acid acetic 91%
$Co(CH_3COO)_2$	$(CH_3COO)_2Fe$	—	Omogen	210—230°C; 200—300 atm	Acid acetic; acetat de metil
$Co(CH_3COO)_2$	$[(C_6H_3)_3P]_2PdCl_2$ (Pd poate fi substituit cu Pt)	I_2	Omogen	120—180° C; 150—250 atm	32,9% acid acetic
CoI_2	H_2PtCl_6	—	Omogen	120—180°C 150—200 atm	Acid acetic

(continuare)

1	2	3	4	5	6
B) Catalizatori pe bază de rhodiu					
Rh	La_2O_3	—	Depus pe SiO_2	180°C	Acetat de metil
Rh	Mn	—	Depus pe SiO_2	—	Acid acetic
$Rh(CO)_2I_2$	—	—	Legat ionic de o rășină schimbătoare de ioni	—	Are activitatea catalizatorului omogen
$[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ $RhCl_3$	—	—	Depus pe sită moleculară 13X prin schimb ionic	—	Acid acetic
Ftalocianină de clor-rhodiu	—	CH_3I	Legare ionică cu acizi clorosulfonici	—	Acid acetic
$RhI_3(CO)(CH_3COO^-)$	—	Halogenuri	Omogen	175°C ; 2,5 atm	Acid acetic ; activitate constantă 200 h
Rh	—	Piridine	Omogen	140°C ; 30 atm	47% acid acetic 26% acetat de metil
$RhClCO[P(C_6H_5)_3]$ $RhCl[P(C_6H_5)_3]$	—	—	Omogen	Presiunea atmosferică	Acid acetic 95%
$Rh(CO)_2Cl_2$	—	CH_3I	Omogen	160°C ; 100 atm	Randament în acid acetic 95,8%
$Rh(CO)Cl[P(C_6H_3)_3]_2$		CH_3I	Depus pe C activ	240°C ; 25 atm	254 g acid acetic pe 1 echiv.gr.Rh
Rh	Cu, Li, Al, Zn, Mg, Ti, Sn	CH_3Br, CH_3I	Depus pe C activ	250°C	39,9% conversie la acid acetic, la o trecere
$RhCl_3$	$RuCl_3 + ZnCl_2$	—	—	150°C	Acid acetic și acetat de etil
C) Alte sisteme catalitice					
Ni, $NiCl_2$	La_2O_3, Ru	CH_3I	Depus pe SiO_2 în proporție de 1—10%	185—360°C ; la presiunea atmosferică	Conversia totală a metanolului cu formare de acid acetic
$Ni(CO)_4$	Li OH	—	Omogen	180°C ; 70 atm	Acid acetic
$Ni(CO)_4$	$Cr(CH_3COO)_3$	—	Omogen	180°C ; 200 atm	Acid acetic
$Ni(CO)_4$	—	CH_3I, KI	Omogen	150°C ; 100 atm	Acid acetic
Ni	V^{4+}, V^{5+}	Halogenuri de alchil sau acil	Omogen	200°C	64% acid acetic
$Ni(CH_3COO)_2$	—	$Sn(C_6H_5)_4$ CH_3I	Omogen	150°C ; 28 atm	Acid acetic
$NiCl_3$	Li, Na, K, Al, Ti, Ce, Ln, Hg	CH_3I	Depus pe C activ	250°C	Conversia metanolului la acid acetic 22,8%
CuI	—	CH_3I	Omogen	150—250°C ; 20—150 atm	Acid acetic
RuO_2 Acetilacetonat de rutenlu $Ru_3(CO)_{12}$ $RuCl_3[P(C_6H_5)_3]$	— — — —	CH_3I — — —	Omogen		Conversie la acid acetic de peste 98%
$ReCl_3$ $Re_2(CO)_{10}$	— —	CH_3I C_2H_5I	Omogen	200°C atm	Conversii ale metanolului de 96,2%, selectivități în acid acetic și acetat de metil de 88%

CATALIZATORI PENTRU CONVERSIA CO (la temperatură înaltă și joasă), specifici transformării CO la CO_2 cu H_2O vapori, cu producerea H_2, prin activarea și disocierea moleculei H_2O în prezența acceptorului de oxigen CO. Reacția principală, de echilibru:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2; \quad \Delta H = -42 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

este exotermă și se produce fără modificare de volum. Conversia la echilibru va fi determinată de temperatură și de excesul de vapori de apă. În proces pot avea loc și reacțiile secundare:

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \qquad (2)$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \qquad (3)$$

Viteza reacției este asigurată de activitatea catalizatorului. Dioxidul de carbon format în reacția (1) este eliminat ușor prin absorbție-desorbție în apă, soluție concentrată de K_2CO_3 sau solvenți organici. Procesul se aplică la toate instalațiile de NH_3, în scopul eliminării CO din gazul de sinteză rezultat prin reformarea CH_4 cu H_2O vapori (v. *Catalizator pentru reformarea metanului*). În prima etapă de aplicare industrială a conversiei CO la CO_2 cu H_2O vapori s-a impus catalizatorul pe bază de Fe_2O_3 activat cu Cr_2O_3, în procente de 7—10 %. În mediul reducător al reacției se formează spinelul Fe_3O_4; faza activă a catalizatorului va fi amestecul de oxizi $Fe_3O_4-Fe_2O_3$, stabilizat termic de Cr_2O_3. Acest promotor are și rolul de a împiedica creșterea cristalitelor de oxizi de fier. Catalizatorul este activ la temperaturi ridicate, 360—460°C; conversia la echilibru în aceste condiții este de 90—95 % CO transformat. Catalizatorul $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ este deci specific conversiei CO la temperatură înaltă. Gazele cu CO de la sinteza NH_3 mai conțin 1—5 % CO rezidual. Un alt catalizator intrat în producție după 1950 este pe bază de CuO—ZnO, cu raportul între componente; 0,5/1—3/1, sau catalizatorii $CuO-ZnO-Al_2O_3$, $CuO-ZnO-W_2O_3$, activi la temperatura de 175—280°C. Scăderea temperaturii de reacție cu cca 100°C deplasează echilibrul spre transformarea CO; se realizează astfel un grad de transformare al CO de 96—99 %; gazul de sinteză sau H_2, dacă interesează, nu mai conține 0,005—0,3 % CO rezidual. Catalizatorul este activ și la presiunea de regim 1—40 atm, la $V_v = 1\,000-5\,000\ h^{-1}$. Catalizatorul menționat este deci specific *conversiei CO la temperatură joasă*. Conversia CO se realizează industrial în două trepte: la temperatură înaltă și joasă. Mecanismul probabil al procesului, cu participarea centrilor activi ai catalizatorului, se poate formula astfel:

$$H_2O + K \rightarrow OK + H_2$$

$$OK + CO \rightarrow CO_2 + K$$

Principalii catalizatori pentru conversia CO utilizați industrial

Proces	Producător Tipul catalizatorului	Compoziția chimică	Caracteristici de bază	Condiții de operare Performanțe
1	2	3	4	5
Conversia CO la temperatură înaltă	H. Topsoe SK	Fe_2O_3 Cr_2O_3	$ABD = 1{,}25$ Tablete cilindrice	Temperatura = 350—450°C Activare cu H_2 la 250—300°C
	Catalyst and Chem. Inc. (C.C.I) C 12—1	77—81 % Fe_2O_3 9—11 % Cr_2O_3	$ABD = 1{,}08$ Tablete: 6×6 mm	Temperatura 340—500°C Presiunea = 1—45 atm Debit: 200—4000 m^3/m^3h
	C. C. Craiova F.C.	Fe_2O_3 8—12 % Cr_2O_3	$ABD = 1{,}1-1{,}2$ Cilindri	Temperatura = 330—460°C Presiunea = 1—40 atm
	BASF K—6—10	Fe_2O_3 Cr_2O_3	$ABD = 1{,}1$ $S_p = 60\ m^2/g$ $V_p = 0{,}1\ cm^3/g$ Tablete	Temperatura = 320—500°C Presiunea = 1—70 atm
	Montedison Fe—MHTC	$Fe_2O_3-Cr_2O_3$ (1/1)	$ABD = 1{,}2$ $V_p = 0{,}3\ cm^3/g$	Temperatura = 330—500°C Presiunea = 1—40 atm
Conversia CO la temperatură joasă	Catalyst Chem. Int. (C.C.I) C—18—1.03 C—18—3.02	25—28 % CuO ZnO/CuO = 2 15—30 % Al_2O_3	$ABD = 1{,}15-1{,}25$ Tablete	Temperatura = 180—300°C Presiunea = 1—42 atm
	H. Topsoe LSK	CuO, ZnO, Cr_2O_3, Al_2O_3	$ABD = 1{,}06$ Tablete	Temperatura 200—300°C Presiunea = 1—45 atm
	C. C. Craiova	CuO ZnO	$ABD = 1{,}2$ Cilindri	Temperatura = 200—290°C Presiunea = 1—40 atm
	Veb Leuna	CuO, ZnO Cr_2O_3	$ABD = 1{,}3$ Tablete	Temperatura = 200—230°C
	Kataleo-Corp 52—1	CuO, ZnO Al_2O_3	$ABD = 1{,}0$ $S_p = 60-80\ m^2/g$ $V_p = 0{,}2-0{,}3\ cm^3/g$ Tablete	Temperatura = 210—300°C Presiunea = 1—45 atm

K = centrii activi ai catalizatorului. Compuşii cu sulf din materia primă H_2S, CS_2, sulfuri organice, dezactivează în timp catalizatorul pe bază de Cu. Din punct de vedere al stabilităţii termice şi al dimensiunii microcristalitelor de ZnO şi CuO, cît şi al dispersiei omogene a cuprului redus, este superior catalizatorului ternar $ZnO-CuO-Al_2O_3$.

CATALIZATORI PENTRU CONVERSIA METANOLULUI LA HIDROCARBURI, substanţe chimice care catalizează reacţiile de transformare a metanolului în hidrocarburi, conform ecuaţiei globale :

$$CH_3OH \rightarrow (CH_2)_n + H_2O$$

O caracteristică comună a acestor catalizatori o constituie existenţa funcţiei acide, astfel că produşii primari ai reacţiei, etena şi propena, suferă în continuare reacţiile hidrocarburilor pe catalizatori acizi, rezultatul fiind un amestec complet constituit din olefine, parafine, izo-parafine şi hidrocarburi aromatice. Din această cauză, obţinerea pe această cale a unui singur produs sau a unei anumite clase de hidrocarburi este o problemă dificilă, realizabilă numai prin studii aprofundate de inginerie a catalizatorilor specifici. Oprirea procesului la olefine cu masa moleculară mică, $C_2 - C_4$, se realizează în general prin atenuarea parţială a funcţiei acide a catalizatorului. Formarea olefinelor în cursul reacţiei de deshidratare a metanolului pe zeolitul NaX a fost evidenţiată în 1962 (W. J. Mattox). Ulterior s-a constatat că formarea olefinelor prin conversia metanolului este catalizată de P_2O_5, sulfaţi metalici cu caracter acid, acidul fosfo-wolframic şi sărurile acestuia cu baze organice cu azot. Aluminosilicaţii cristalini, naturali şi sintetici prezintă activitate şi selectivitate deosebite în procesul de conversie a metanolului la hidrocarburi (v. *Zeoliţi*). Pentru oprirea reacţiei la olefine, se exploatează selectivitatea de formă a unor zeoliţi cu pori mai mici de 5,6 nm, cum sînt erionitul, ZSM-34, chabazitul, ferieritul, zeolitul T. Aceşti catalizatori pot fi utilizaţi sub formă H, care se obţine prin extracţii repetate cu acizi minerali a zeolitului brut sau prin calcinarea la 550—650°C a formei amoniu, dacă extracţia s-a făcut cu săruri de amoniu. Zeoliţii cu pori mai mari de 5,4 nm, cum sînt ZK-5, ZSM-5, mordenitul, sitele X, Y şi A, pe care se obţine un spectru larg de produse, de la metan pînă la hidrocarburi aromatice C_{12}, pot fi modificaţi prin tratare cu derivaţi ai P, B şi Sb sau prin schimb ionic cu cationi potriviţi, mai ales Mg, Mn, Pb, Th şi Tl, în scopul creşterii selectivităţii în olefine. În catalizatorul finit, zeolitul este înconjurat în matrice de alumină, silice, alumino-silice, sau argile naturale. Creşterea diluţiei zeolitului în matrice favorizează de asemenea formarea olefinelor. Selectivităţi maxime în olefine C_2-C_4 se obţin pe HZSM-34 şi H-Errionit, pe chabazitul modificat cu Mg şi Mn, pe mordenit modificat cu Mg şi de asemenea pe ZSM-5 modificat cu P, B, Sb, sau prin schimb ionic cu cationi potriviţi. Diluţia cu apă a metanolului favorizează de asemenea formarea olefinelor. Catalizatorii sînt activi la temperaturi cuprinse între 300 şi 450°C, viteze spaţiale de 0,2—2 h^{-1} şi presiunea atmosferică. O variantă în curs de industrializare a acestui proces este obţinerea benzinei sintetice prin conversia catalitică a metanolului. Utilizarea zeolitului ZSM-5, cu un sistem aparte de canale, cu dimensiunile de 0,54×0,56 nm, care limitează dimensiunile hidrocarburilor formate la C_{10}, a condus la obţinerea directă a benzinei de calitate superioară, cu cifra octanică COR 94, neadditivat. Raportul Si/Al în reţeaua zeolitului influenţează randamentul în fracţie lichidă C_{5+}. Modificarea formei H a zeolitului cu cationi metalici schimbă atît raportul fracţie lichidă : fracţie gazoasă în produsele de reacţie, cît şi conţinutul de hidrocarburi aromatice în fracţia C_{5+}. Schimbul ionic cu Na micşorează randament în hidrocarburi aromatice, în timp ce alţi cationi cum sînt Al Zn, Ru, îl măresc. Influenţa modificării prin schimb ionice evidenţiază şi în compoziţia fracţiei de hidrocarburi aromatice, unii cationi cum sînt Co, Mg, Sb determinînd o creştere a proporţiei de *p*-xilen în amestecul de xileni cu mult peste echilibrul termodinamic, ca urmare a efectului selectivităţii de formă, care favorizează formarea moleculei *p*-xilenului, căreia îi sînt mai uşor accesibili porii cu dimensiuni determinate a zeolitului. În funcţie de tipul zeolitului, ciclul activ al c. pentru c.m. la h. variază de la o oră la zeci de ore, fiind minim la mordeniţi şi maxim la zeoliţi din clasa ZSM. Dezactivarea catalizatorului se datoreşte depunerilor de cocs în porii zeolitului şi regenerarea se face prin arderea acestuia cu amestec de aer-azot la temperaturi de 550 — 700°C. Înlocuirea Al în reţeaua zeolitului ZSM-5 cu B, Sb, As, Fe, Ga nu a condus la forme mai active de zeoliţi, singurul catalizator utilizabil pentru conversia metanolului la hidrocarburi rămînînd pînă în prezent zeolitul ZSM-5. Procesul se realizează în reactoare adiabatice sau izoterme, tubulare, în cicluri reacţie-regenerare sau în reactoare cu strat fluidizat de catalizator, cu regenerare continuă, în flux. Randamentul în fracţia C_5 este de 60 %. După alchilarea fracţiei C_3-C_4 şi introducerea alchilatului în fracţia lichidă, randamentul în benzină ajunge la 88 % raportat la atomii de carbon. Procesul poate fi aplicat şi în varianta „hidrocarburi aromatice", deoarece conţinutul în hidrocarburi aromatice a benzinei din metanol este superior benzinei de reformare catalitică, iar repartiţia componenţilor mai favorabilă.

CATALIZATORI PENTRU CONVERSIA OXIDULUI DE CARBON LA ALCOOLI ALIFATICI, amestecuri solide de metale şi oxizi metalici sau complecşi solubili care catalizează reacţiile de hidrogenare selectivă a oxidului de carbon şi reacţiile de creştere a catenei cu formarea unui amestec de alcooli alifatici, mai ales alcooli C_1-C_4. Evoluţia ascendentă a necesarului de carburanţi auto, în paralel cu reducerea disponibilului de hidrocarburi din ţiţei şi creşterea preţului petrolului, a orientat cercetările spre tipuri noi de carburanţi cu baze de materii prime mai stabile — şi în primul rînd spre metanol sau hidrocarburi sintetice din metanol. Rezultatele mai bune obţinute în aceste domenii, cu amestecuri de alcooli $C_1 - C_4$, au condus la elaborarea de catalizatori specifici, care, pe lîngă reacţia de hidrogenare a oxidului de carbon favorizează şi procesele de creştere a lanţului hidrocarbonat. Există în prezent instalaţii industriale care utilizează acest procedeu. Principalele tipuri de catalizatori activi şi selectivi pentru proces sînt prezentate în tabelul alăturat. Cum era de aşteptat, primele rezultate aplicabile industrial s-au obţinut prin utilizarea unor sisteme catalitice similare, sau apropiate de cele folosite practic la sinteza metanolului (v. şi *Catalizatori pentru sinteza metanolului*). Astfel, dacă reacţia de hidrogenare selectivă a oxidului de carbon se efectuează în două trepte, în prima pe un catalizator constituit din 72,1 % ZnO, 25,9 % Cr_2O_3 activat cu 2 % K_2O la 410°C şi 250 atm, iar în a doua treaptă pe catalizatorul 31,4 % ZnO, 49,9 % Cr_2O_3, activat cu 18,7 % Cu, la 300°C şi 260 atm, la viteze spaţiale de 7065 h^{-1} — respectiv 3073 h^{-1} — din 14 600 mc/oră gaz de sinteză, cu raport H_2 : CO apropiat de 1, rezultă 5 100 kg/oră produs de reacţie cu compoziţia 78,3 % metanol, 2,4 % etanol, 5,5 % propanol şi 13,4 % butanoli (R. di Pietro, 1981). Rezultate similare, dar la temperaturi şi presiuni mai joase, de 250°C şi 60 atm, se obţin cu catalizatorul Cu—Co, modificat cu Cr, Fe, V, lantanide, metale alcaline. Nitrurile de fier modificate cu Mo şi activate cu clor sînt active în în acest proces şi conduc la un amestec de alcooli, cu distribuţia produşilor de reacţie după ecuaţia Schultz-Flory (v. *Reacţii de polimerizare*). Pe unii catalizatori activi în reacţia Fischer-Tropsch (v. *Reacţia Fischer-Tropsch*) mai ales la presiuni ridicate, alături de hidrocarburi se formează cantităţi importante de alcooli C_1-C_4, în care predominant este metanolul. Mult cercetaţi în ultimul timp sînt catalizatorii pe bază de rhodiu, depuşi pe suporţi activi, sau complecşi solubili de rhodiu. Un obiectiv prioritar

Principalele sisteme catalitice utilizate pentru sinteza alcoolilor alifatici $C_1 - C_4$ prin hidrogenarea oxidului de carbon

Catalizator	Cocatalizator promotor	Activator ligand	Mediul de reacție	Condiții de lucru	Produse de reacție; performanțe
1	2	3	4	5	6
I) ZnO 72,1 % + Cr_2O_3 25,9 % II) ZnO 31,4 % + Cr_2O_3 49,9 %	K_2O 2 % Cu 18,7 %	— —	Heterogen, în două trepte	410°C; 250 atm I) $V_s = 7065 h^{-1}$ II) $V_s = 3073 h^{-1}$	Din 14 600 mc/h gaz de sinteză rezultă 5 800 kg/h cu compoziția (%): metanol 78,3; etanol 2,4; propanoli 5,5; butanoli 13,4; CO_2 0,3 și H_2O 0,1
I) Cu — Co II) Catalizatori pentru sinteza metanolului			Heterogen, cu 2 zone de reacție	20 atm	Metanol cu conținut de 15—20 % alcooli superiori
$Cu_mCo_nM_pAg_q$ M = Cr, Fe, V, Mn $m, n = 0,1 - 1$; $p = 0,2 - 1$; $q = 0,001 - 0,25$	K_2O	—	Heterogen	270°C; 60 atm $4000 h^{-1}$	Produse obținute în g/g cat·h: — metanol — 0,990 — etanol — 0,163 — propanoli — 0,089 — butanoli — 0,05
Cu 27,3%, ZnO 33,8; Al_2O_3 13,7 %	K 3,1 % Cr_2O_3 4,5 % MnO_2 9,2 %	—	—		48,2 % metanol 10,3 % alcooli $C_2 - C_4$
$Cu_aThM_bA_c\ O_x$ $a = 0 - 5$; $b = 0,01 - 1,0$ $c = 0,55 - 0,9$	M = Ca, Mo, Rh Mn, Pt, Cr, Zn, Al, Ti, La, V, Rh, Ru, Pd	A = metal alcalin	—	—	85 % metanol 15 % alcooli superiori
Catalizator de Fe topit	V_2O_5, Al_2O_3		Heterogen	190—220°C 50—60 atm	Alcooli alifatici superiori
FeO + carbură de fier	—	—	Heterogen	—	Amestec de alcooli
Nitruri de fier	Mo	—	Heterogen	—	Amestec de alcooli $C_2 - C_4$ utilizabil drept carburanți sau ca materii prime pentru conversia la hidrocarburi
Fe—V—Ti	—	—	Heterogen	310 °C 27 atm	Hidrocarburi și alcooli
Rh	—	—	Pe suporți de TiO_2, ZrO_2, CeO_2	—	Alcooli și hidrocarburi
Rh	ThO_2, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5	—	Suport de SiO_2	199°C 200 h	Selectivitate în etanol 95,8 %
Rh—Fe	—	—	Pe suport de SiO_2, Al_2O_3	Peste 25 atm	Produs principal: etanolul
Rh — Re	Mo	—	Suport SiO_2	260°C	Conversia CO 24 %; Selectivitate în metanol + etanol = 49 %.
$RhCl_3$	$MgCl_2$	—	Suport $MgSiO_3$	280—300 °C 80—120 atm	Conversia CO: 39,5 %. Selectivitate în produși C_2 (etanol + acetaldehidă + acid acetic) = 82,3 %

(continuare)

1	2	3	4	5	6
$Mg_3(RhCl_6)_2$ $Mg[Rh(CO)_2Cl_2]_2$	—	—	Suporţi de SiO_2, $MgSiO_3$	—	63,1 % etanol; 12,7 % acetaldehidă; 19,2 % acid acetic
$Rh_6(CO)_{16}$	CeO_2, CaO, Na_2O	—	Suport ThO_2	250°C	Metanol 4600; etanol 4000; propanol 470 ppm.
Clusteri de Rh	—	—	Suport de CaO, TiO_2, ZrO_2	150—200°C; presiune normală.	Produs principal : etanolul
Clusteri de Rh de tipul $Rh_6(CO)_{15}\,I^-$; $Rh_{13}(CO)_{21}\,H_3^{2-}$	ZrO_2 TiO_2	—	Suport SiO_2 cu suprafaţa 280—2300 m^2/g	150—200°C; presiune atmosferică; viteza spaţială = 190—400 h^{-1}	Produs principal : etanolul
$Co_2(CO)_8$	—	—	—	400°C, 300 atm	Produs principal : etanolul
$Co(CH_3COO)_2$	Ni^{2+}	Fosfine	Soluţie în tetraglimă	200°C; 140 atm	Selectivitate în alcooli 90 %; produs principal : etanolul
$Ru_3(CO_2)_{12}$	LiCl	$PO(C_3H_7)_3$ I_2	Omogen	240°C; 320 atm	Alcooli C_1—C_3 şi metan
CuCl	NaH	—	Soluţie de tetrahidrofuran	125°C, 70 atm	Amestec de alcooli; produs principal : metanolul

al acestor cercetări l-a constituit realizarea unui catalizator activ şi selectiv pentru obţinerea directă a etanolului din gazul de sinteză şi, în unele cazuri, a amestecurilor de compuşi C_2 oxigenaţi : etanol-acetaldehidă-acid acetic. S-au sintetizat în acest scop catalizatori complecşi pe bază de rhodiu. Rezultate promiţătoare s-au obţinut şi pe catalizatori pe bază de ruteniu şi cobalt, în fază omogenă. Pe catalizatorul de cobalt activat cu nichel şi fosfine, selectivitatea în alcooli este de 90 % iar produsul principal de reacţie este etanolul, la temperaturi de 200 °C şi presiuni moderate de pînă la 150 atm. Octacarbonilul de cobalt, în absenţa activatorilor şi promotorilor, necesită presiuni de 300 atm. Catalizatorul de cupru poate fi utilizat în mediu omogen, dacă este promotat cu hidrură de sodiu şi dizolvat în tetrahidrofuran sau alţi solvenţi polari. Produsul principal de reacţie, la 125 °C şi 70 atm, este metanolul. Un catalizator specific pentru hidrogenarea oxidului de carbon la alcooli se prepară prin dizolvarea în 450 g apă a 160 g CrO_3, 483 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 582g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, evaporarea soluţiei la 200 °C timp de 2h, calcinare 3h la 450°C în aer, peletizare şi, în final, impregnare cu K_2CO_3 pînă la un conţinut de 2 % K_2O. La trecerea peste catalizatorul obţinut a unui amestec de CO :CO_2 :H_2 :N_2 în proporţia de 19 : 13 : 2 : 66 la 270°C, 60 atm şi viteză spaţială de 4000 h^{-1}, rezultă (g/g catalizator x h) : metanol 0,99; etanol 0,163; propanoli 0,088; butanoli 0,051.

CATALIZATORI PENTRU CRACAREA HIDROCARBURILOR, substanţe cu compoziţie complexă, avînd proprietăţi acide, care catalizează reacţiile de rupere a legăturilor C—C. Importanţa lor practică deosebită rezultă din posibilitatea obţinerii prelucrării ţiţeiului ca urmare a transformării fracţiilor grele în carburanţi auto şi materii prime pentru petrochimie. Primii catalizatori utilizaţi la cracarea hidrocarburilor au fost oxizii de fier şi triclorura de aluminiu (Mc Affée, 1895). Mai tîrziu a fost observată activitatea cracantă a unor argile naturale (Zelinski, Gurwitsch şi Herbst, 1912—1926). Un pas important în dezvoltarea procedeului industrial (v. şi *Cracare catalitică*) a fost realizat în 1936, după ce E. Houdry a rezolvat un număr important de probleme referitoare la dezactivarea catalizatorului, regenerarea şi stabilitatea sa termică şi a depăşit totodată problemele complicate de inginerie ale procesului. Ciclul activ al **c. pentru c.h.** este în general scurt, de ordinul minutelor, dezactivarea fiind provocată de depunerile de cocs pe suprafaţă şi în porii catalizatorului. Din acest motiv, după 1941 reactoarele cu strat fix au fost înlocuite cu reactoare cu strat mobil, în care regenerarea catalizatorului se face continuu, în flux. Aceste modificări au fost însoţite de permanenta perfecţionare a **c. pentru c. h.** La început au fost utilizate argile naturale, tratate acid şi măcinate fin. Acestea au activitatea relativ mică, sînt uşor otrăvite de compuşii cu sulf, randamentul în benzină este mic, iar cifra octanică este scăzută. Se regenerează greu, raportul CO_2/CO în gazele de regenerare este mare iar circulaţia este necorespunzătoare. Forma neregulată a particulelor conduce la eroziunea conductelor şi ventilelor glisante, pierderile de catalizator prin sfărîmare sînt mari. **C. pentru c.h.** sintetici se obţin sub formă microsferică şi au în compoziţie silicoalumine amorfe sau cristaline din clasa zeolitică. Catalizatorii amorfi sînt de două tipuri, şi anume cu conţinut scăzut de alumină, 12—34 % alumină şi cu conţinut ridicat de alumină, 22—28 % alumină. Au activitate iniţială ridicată şi stabilitate bună. În prezent se utilizează numai drept catalizatori de referinţă. Catalizatorii SiO_2— MgO şi SiO_2 —ZrO_2 dau randamente ridicate în benzină. Datorită proprietăţilor slabe de regenerare nu s-au impus în practică. Catalizatorii zeolitici au activităţi în reacţia de cracare a hidrocarburilor

cu peste 4 ordine de mărime mai mari, comparativ cu cei amorfi. Ca zeoliți de bază sînt utilizate sitele X și Y, faujasita naturală, mordeniții sintetici și naturali și în ultimul timp zeoliții din clasa ZSM (v. și *Zeoliți*).

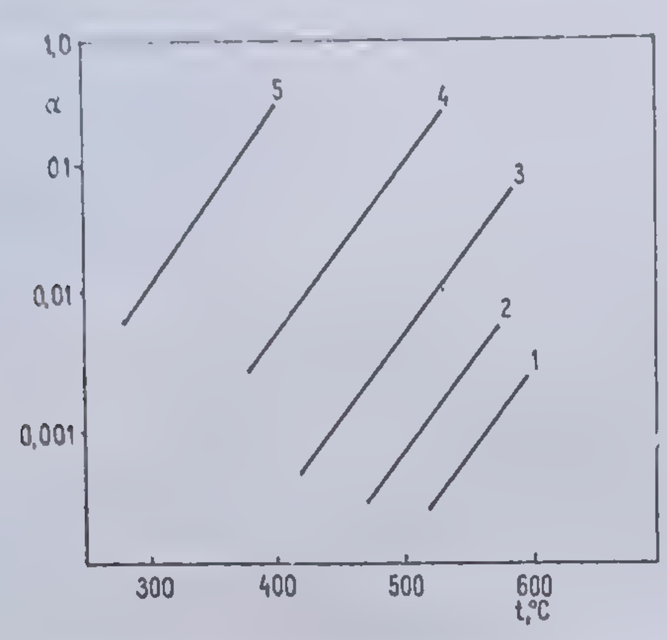


Fig. 1. Constantele de viteză pentru cracarea *n* - hexanului; *1* — zeolit A, modificat cu calciu; *2* — silico-alumină amorfă; *3* — faujasită sintetică modificată cu lantanoide; *4* — forma H a faujasitei sintetice; *5* — mordenit sintetic, forma H; chabazit natural, forma H.

C. pentru c.h. de tip zeolitic au putut fi utilizați practic după 1960, cînd Planck și Rosinsky de la Socany-Mobil Oil Corp. au reușit să stabilizeze zeoliții de tip X, Y, astfel încît să nu-și piardă cristalinitatea, în prezența vaporilor de apă, la temperatura de regenerare de peste 650°C.

Aceasta s-a reușit prin schimb ionic cu metale alcaline și din clasa pămînturilor rare (lantanidelor) și prin încorporarea zeolitului într-o matrice de silice-alumină în scopul separării cristalelor de zeolit. Cantitatea optimă de SiO_2 în matrice este de 10 %. Activitatea și selectivitatea în benzină a **c. pentru c.h.** de tip zeolitic și cifra octanică ridicată de 91—92 nu pot fi realizate cu alte tipuri de catalizatori, astfel că în prezent peste 90 % din instalațiile de cracare catalitică utilizează acești catalizatori, a căror producție a atins în 1980 aproape 100 000 t/an, cu o valoare de peste 150 mil. dolari. Perfecționările realizate au condus la creșterea activității și selectivității acestor catalizatori. În 1977 a fost introdusă o nouă perfecționare majoră, prin realizarea catalizatorilor cu promotori de combustie, în principal Pt în proporție de 50—100 ppm, a căror regenerare se face la temperaturi scăzute, pînă la un nivel de cocs mai mic de 0,2 % iar în regenerator are loc și procesul de oxidare a CO la CO_2, ceea ce reduce poluarea atmosferei și îmbunătățește randamentul termic al procesului. Catalizatorii care conțin în compoziția lor zeoliți de tip ZSM posedă proprietatea de selectivitate de formă (v. și *Zeoliți*), astfel încît pe baza acestora au fost realizate în ultimii ani variante noi de procese de cracare catalitică, cum sînt „*Selectoforing*" sau procesul MDDW (v. și *Cracare catalitică*). O ultimă perfecționare care a îmbunătățit în continuare caracteristicile funcționale ale instalațiilor de cracare catalitică o constituie realizarea catalizatorilor cu densitate mare, de 0,95 — 1,00 g/cm³, prin utilizarea ca adaosuri la matrice a materialelor naturale de tip caolin. Suprafața specifică a catalizatorilor proaspeți este de 400 — 600 m²/g, iar a catalizatorului de echilibru 70—170 m²/g. Proprietăți bune de curgere și fluidizare și pierderi minime prin antrenare se obțin cu catalizatori microsferici, a căror dimensiuni sînt cuprinse în proporție de peste 90 % între 40—100 microni. Existența a cel puțin 5 % microsfere cu dimensiuni mai mici de 40 microni este necesară pentru a obține o fluidizare uniformă. Temperatura de reacție pentru **c. pentru c.h.** moderni este cuprinsă între 420 și 520°C. Faza de regenerare se realizează la 650—750°C. Viteza spațială de alimentare a materiei prime exprimată în volume de lichid este de 1—2 h^{-1}. În reactoarele catalitice „Orthoflow" timpul de contact este de 3—10 min, în timp ce în reactoarele de cracare moderne, cu riser, timpul de contact variază între 30—60 s. Stabilitatea catalizatorilor moderni asigură un timp de utilizare de peste doi ani și un consum care în general nu depășește 0,05 kg catalizator pe tona de materie primă uscată.

C. pentru c.h. sintetici sînt în general rezistenți la otrăvirea cu compușii cu sulf, dar sînt sensibili la contaminarea cu metale, a căror concentrație în materia primă este de ordinul părților pe milion. Sodiul coboară temperatura de fuziune a catalizatorului, ceea ce conduce la dezactivarea sa prin micșorarea suprafeței specifice și înfundarea porilor, ca urmare a unor procese de sinterizare. Contaminarea cu Ni, V, Fe și Cu determină modificarea selectivității catalizatorului, crește mai ales cantitatea de gaze, în care predominant devine hidrogenul. Din acest motiv, suma $Fm = Fe + V + 10(Ni + Cu)$, în care concentrațiile metalelor din materia primă sînt exprimate în ppm nu trebuie să depășească valoarea de 1. Oxigenul dizolvat în materia primă nu influențează direct activitatea catalizatorului, dar poate conduce la formarea de produși grei, care înfundă țevile schimbătorului de căldură. Principalele reacții catalizate de **c. pentru c.h.** sînt ruperile de legături C — C. Procesul este însă deosebit de complex, deoarece în paralel au loc toate procesele de transformare a hidrocarburilor de catalizatori acizi, cum sînt reacțiile de izomerizare, disproporționare, alchilare, polimerizare. Practic, **c. pentru c.h.** transformă fracțiile petroliere grele de tip distilat de vid în fracții ușoare de benzină auto și gaze pentru chimizare. Pe catalizatorii moderni de cracare se obțin conversii ale materiei prime de pînă la 77 % gr., randamentele maxime în benzină ajungînd la 65 % vol., alături de 3—6 % gr. cocs și pînă la 20 % gr. gaze.

Tabelul 1

Principalele tipuri de catalizatori pentru cracarea hidrocarburilor utilizați în industrie.

Producător	Tip de catalizator	Compoziție chimică	Caracteristici de bază	Condiții de operare. Performanțe
1	2	3	4	5
American Cyanamid Co.	AEROCAT TRIPLE S-4	—	Catalizator zeolitic cu conținut de sită Y	Randamente mari în benzină.
	AEROCAT TRIPLE TS-150	—	Conținut ridicat de sită Y	Maximizarea producției de benzină.
	AEROCAT TRIPLE TS-260	—	Conținut foarte ridicat de sită Y	Maximizarea producției de benzină și îmbunătățirea selectivității.
	AEROCAT-2000	Silice-alumină și Clay	Catalizator semisintetic	Activitate catalitică redusă. Maximizarea producției de benzină.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5
DAVISON CHEMICAL DIVISION	Conținut redus de alumină, silice-alumină amorfă	Al_2O_3 : 13% gr. SiO_2 : 86,8% gr. Na_2O : 0,04% gr. Fe : 0,04 % gr. SO_4^{2-} : 0,3 % gr.	Dimensiunile microsferelor (%): *Microni* 0—20 0—40 0—80 0—105 0—149 *Mari* *Medii* *Fine* 2 2 3 13 18 21 60 70 79 88 89 93 98 98 98 *Medie*: 72 64 58.; Densitate în vrac: 0,44 g/cm³ Volum de pori: 0,77 cm³/g	Operare în condiții medii de lucru
	Conținut ridicat de alumină, silice-alumină amorfă	Al_2O_3 : 25% gr. SiO_2 : 74,6% gr. Na_2O : 0,05% gr. Fe : 0,04% gr. SO_4^{2-} : 0,3% gr.	Dimensiunile microsferelor (%): *Microni* 0—20 0—40 0—80 0—105 0—149 *Mari* *Medii* *Fine* 2 2 2 13 18 21 60 70 79 88 89 93 98 98 98 *Medie* 72 64 58 Densitate în vrac: 0,39—0,46 g/cm³ Volumul de pori: 0,70—0,88 cm³/g	Se utilizează la cracarea fracțiilor foarte grele sau cu conținut ridicat de hidrocarburi aromatice
	Silice-Magnezie SM-30	Al_2O_3 : 14,0% gr. MgO : 20,8% gr. SiO_2 : 63,4% gr. Na_2O : 0,05% gr. Fe : 0,11% gr. SO_4^{2-} : 0,4% gr. F : 1,3 %gr.	Dimensiunile microsferelor (%): *Microni* % *gr.* 0— 20 2 0— 40 18 0— 80 70 0—105 89 0—149 98 *Medie*: 64 Densitate în vrac: 0,53 g/cm³ Volum de pori: 0,57 cm³/g	Producție maximă de benzină. Catalizatorul are proprietăți îmbunătățite de stripare
	Zeolite DZ-7	Al_2O_3 : 35% gr. Na_2O : 0,28% gr. Fe : 0,2% gr.	Dimensiunile microsferelor (%): *Microni* % *gr.* 0— 20 2 0— 40 19 0— 80 72 0—125 92 0—149 98 *Medie*: 62 Densitate în vrac: 0,56 g/cm³ Volum de pori: 0,47 cm³/g Suprafață specifică: 260 m²/g	Randament în benzină îmbunătățit
	Zeolite XZ-25	Al_2O_3 : 31,4% gr. Na_2O : 0,5% gr, Fe : 0,09% gr.	Dimensiunile microsferelor (%): *Microni* % *gr.* 0—20 2 0— 40 18 0— 80 70 *Medie*: 64 Densitate în vrac: 0,52 g/cm³ Volum de pori: 0,60 cm³/g Suprafață specifică: 335 m²/g.	Indice de atriție Davison: 3,0. Microactivitate; conversie 86% vol. Activitate medie a zeolitului

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5
	Silice-alumină semisintetică	Al_2O_3 : 32 % gr. SiO_2 : 66,4 % gr. Na_2O : 0,05 % gr. Fe : 0,11 % gr. SO_4^{2-} : 0,6 % gr. Include Clay natural	Dimensiunile microsferelor : *Microni* % *gr.* 0— 20 2 0— 40 13 0— 80 60 0—105 88 0—149 98 *Medie* : 72 Densitate în vrac : 0,47—0,52 g/cm³ Volum de pori : 0,58—0,70 cm³/g	Este recomandat pentru prelucrarea de materii prime cu conținut ridicat de metale la conversii mici
HOUDRY	HFZ-20	Al_2O_3 : 55 % gr. SiO_2 : 43 % gr.	Dimensiunile microsferelor : *Microni* % *gr.* 0— 20 2 max 0— 40 10—15 0— 80 78—85 0—105 93—97 0—149 99 min *Medie* : 58—64 Densitate în vrac : 0,90 g/cm³ Volum de pori 0,4 cm³/g	Stabilitate termică ridicată. Randamente mari în benzină
	HFZ-23	Al_2O_3 : 52 % gr. SiO_2 : 46 % gr.	Dimensiunile microsferelor : *Microni* % *gr.* 0— 20 2 max. 0— 40 13—20 0— 40 78—85 0—105 93—97 0—149 99 min *Medie* : 58—64 Densitate în vrac : 0,9 g/cm³	Randament ridicat în benzină. Îmbunătățirea cifrei octanice a benzinei
	HFZ-33		Dimensiunile microsferelor : *Microni* % *gr.* 0— 20 0 0— 40 9 0— 60 40 0— 80 72 0—100 90 *Medie* : 65 Densitate în vrac : 0,96 g/cm³ Volum de pori : 0,41 cm³/g Supr. spec. : 289 m²/g	Grade mari de conversie și randamente mari în benzină. Rezistență la atriție crescută, mai ales la temperaturi mari. Conversie = 77 % gr. Cocs : 6,4 % gr.
AKZO CHEMIE KETYEN CATALYST	KETJENCAT. HA-HPY	Al_2O_3 : 25 % gr. Na_2O : 0,01 % gr. Fe : 0,03 % gr. SO_4^{2-} : 1 % gr. Amorf ; conținut ridicat de alumină	Dimensiunile microsferelor : *Microni* % gr. 0— 20 3,0 0— 40 18,0 0— 80 64,5 0—105 86,0 0—149 98,5 Densitate în vrac : 0,37g/cm³ Volum de pori : 0,87 cm³/g Supraf. specifică : 540 m²/g	Condiții medii de exploatare. Conversie : 51,5 % gr. Cocs : 3 % gr.
	MZ-3	Al_2O_3 : 23,3 % gr. Na_2O : 0,15 % gr. SO_4^{2-} : 0,20 % gr. Fe : 0,03 % gr. Al_2O_3 : 2,17 % gr. Catalizator zeolitic.	Dimensiunile microsferelor : *Microni* % *gr.* 0— 20 2,0 0— 40 17,5 0— 80 73,0 0—105 91,0 0—140 98,8 Densitate în vrac : 0,42 g/cm³ Volum de pori : 0,75 cm³/g Supraf. specifică : 500 m²/g	Grade mari de conversie. Randamente îmbunătățite în benzină

Tabelul 1 (continuare)

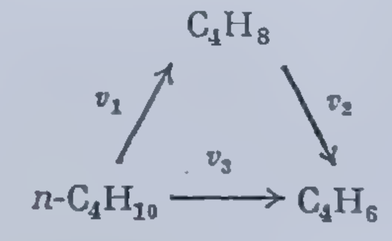
1	2	3	4	5
	MZ-1	Sită moleculară Y schimbată ionic cu lantanide	Distribuția granulometrică și proprietățile texturale similare cu MZ—3	Se recomandă în reactoare Orthflow. Conversie : 63,8 % gr. Cocs : 4,7 % gr.
	MZ-2	Sită moleculară X, schimbată ionic cu lantanide	Distribuția granulometrică și proprietățile texturale similare cu MZ—3	Se recomandă pentru reactoarele cu riser Conversia : 64 % gr Cocs : 6,6 % gr.
U.R.S.S.	Catalizator KMȚR (22—U.22)	Catalizator zeolitic. Sită Y modificată cu lantanoide. Matrice : silice-alumină.	Microsferic. Fracția sub 100 μm cel puțin 80 %. Densit. în vrac : 0,65 g/cm³ Supraf. specif. : 200—250 m²/g Volum de pori : 0,5—0,7 cm³/g	Temperatura : 450—470 °C. Viteza masică 5—10 h^{-1}. Raport de recirculare a catalizat. : 5—9 t/t. Rand. în benzină : 40 % gr

CATALIZATORI PENTRU DEHIDROGENARE

Catalizatori pentru dehidrogenarea hidrocarburilor, în scopul obținerii : butadienei, izoprenului, stirenului, α-metilstirenului, monomerilor pentru fabricarea cauciucurilor sintetice. Catalizatorii sînt specifici ruperii selective a legăturilor C—H din molecula hidrocarburii și mai puțin a legăturilor C—C (reacții de cracare sau de hidrogenoliză). Catalizatorii industriali conțin oxizi sau amestecuri de oxizi ca : Cr_2O_3 ; Fe_2O_3 ; ZnO ; CuO ; MoO_3 ; MgO ; K_2O ; fosfați de Ni, Ca. Se cunosc și catalizatori metal/suport și îndeosebi pe bază de Ni, Pt, Co, Pd. Ca material suport se utilizează în principal Al_2O_3 activă. Din punct de vedere termodinamic procesul de dehidrogenare este reversibil, endoterm, și decurge cu creștere de volum. În aceste condiții reacția necesită temperaturi ridicate, 550°—620°C, și presiuni scăzute, 0,1—1 atm. Se menționează și faptul că teoretic tendința de cracare a hidrocarburilor este mai pronunțată decît cea de dehidrogenare, deoarece pentru ruperea legăturilor C—C (independent de structura hidrocarburii) este necesară o energie echivalentă cu 220—250 kJ/mol, iar pentru ruperea legăturilor C—H este necesară o energie de 340—360 kJ/mol, de unde rezultă condiția de selectivitate a catalizatorului. Cercetări privind procesul catalitic de dehidrogenare a hidrocarburilor (alcani, alchene, cicloalcani) au fost inițiate și dezvoltate de P. Sabatier, N. D. Zelinski, V. N. Ipatiev. *Catalizatori pentru fabricarea butadienei,* prin dehidrogenarea *n*-butanului în două trepte : *n*-butan → *n*-butene → butadienă, sau într-o singură treaptă : *n*-butan → butadienă + *n*-butene. *n*-Butanul și *n*-butenele provin din fracția C_4 de la cracarea termică a păcurei și catalitică a motorinei, cît și de la instalațiile de piroliză a benzinei. Procesul a fost realizat industrial după 1943, în scopul obținerii monomerilor utilizați la fabricarea cauciucurilor sintetice alături de stiren și izopren. Dehidrogenarea *n*-butanului la *n*-butene (1-butenă + 2-butenă, *cis* + + *trans*) se realizează industrial în reactoare cu catalizatori în strat fluidizat, la temperaturi de 580°—620°C, presiunea = 1 atm, în prezența catalizatorului pe bază de Cr_2O_3/Al_2O_3 (vezi tabelul 1). Dehidrogenarea *n*-butenelor la butadienă se realizează în reactoare cu regim adiabatic și cu strat fix de catalizatori, la temperatura de 560—600 °C, presiunea 1 atm, în prezența catalizatorului pe bază de Fe_2O_3 în amestec cu Cr_2O_3, ZnO sau a catalizatorilor pe bază de fosfați de Ni, Ca. Se utilizează în acest caz și un diluant, vapori de apă, în raportul 3—10 mol H_2O :1 mol butene. În modul acesta se micșorează presiunea parțială a hidrocarburii și se reduce depunerea de cocs și gudroane pe catalizator. Reacțiile principale care caracterizează procesul sînt :

1. $n\text{-}C_4H_{10} \rightleftharpoons n\text{-}C_4H_8 + H_2$; $\Delta H = +120$ kJ/mol
2. $n\text{-}C_4H_8 \rightleftharpoons C_4H_6 + H_2$; $\Delta H = +118$ kJ/mol

Alături de reacțiile principale se produc și reacții secundare de : cracare ; hidrocracare ; izomerizare ; hidrogenoliză. Procesul global poate fi redat prin schema cinetică :



unde raportul vitezelor de reacție (v_1, v_2, v_3) au valorile medii : $v_1/v_3 = 20$, iar $v_2/v_3 = 25$ la 600°C/250 mm Hg. Dehidrogenarea *n*-butanului la *n*-butene, pe catalizatori solizi, se poate eventual explica, acceptînd mecanismul radicalic disociativ în care sînt implicate legături σ între intermediarii adsorbiți și centrii activi de pe suprafața catalizatorului (S = centrii activi de pe suprafață).

$$C_4H_{10} + 2\,S \rightarrow [C_4H_9]\,S + [H]S$$

$$[C_4H_9]S \rightarrow C_4H_8 + [H]S$$

$$2[H]S \rightarrow H_2 + 2\,S$$

În cazul mecanismului dehidrogenării *n*-butenelor la butadienă se poate considera formarea complecșilor π de adsorbție cu eliminarea succesivă de hidrogen :

$$n\text{-}C_4H_8 + 2\,S \rightarrow [C_4H_7]S + [H]S$$

$$[C_4H_7]S \rightleftharpoons C_4H_6 + [H]S$$

$$2[H]S \rightleftharpoons H_2 + 2S$$

Un procedeu modern pentru obținerea industrială a butadienei este procedeul de *dehidrogenare oxidativă a n-butenelor* (O.X.D.), în prezența unor acceptori de hidrogen, halogenii sau oxigenul. Industrial se utilizează oxigenul din aer, după reacția principală :

$$n\text{-}C_4H_8 + 1/2\,O_2 \rightarrow C_4H_6 + H_2O\,; \quad \Delta H = -122 \text{ kJ/mol}$$

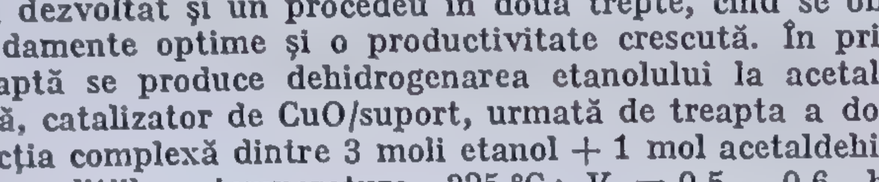
Se mai produc și reacții secundare de : izomerizare și cracare. În aceste condiții procesul endoterm și reversibil de dehidrogenare clasică a *n*-butenelor devine exoterm și practic ire-

versibil, ceea ce conduce la performanțe deosebite : randament în butadienă per pas = 65—70 %; selectivitate per butadienă = 90—92 %. Procedeul este industrializat în S.U.A., R.S.R., R.P. Chineză. Parametrii operaționali ai procesului sînt : temperatura = 480 — 560°C; V_v = 600— — 1000 h^{-1}; raportul H_2O :*n*-C_4H_8 = 10—15 :1 (mol); presiunea = 1 atm. S-au impus industrial catalizatorii pe bază de ferite, cu structură spinelică și cu exces de Fe_2O_3 : ferită de zinc, promotată cu mangan ; ferită de magneziu promotată cu oxid de zinc; ferită de crom și zinc, promotată cu oxid de magneziu. Procesul se realizează în reactoare cu regim adiabatic cu strat fix de catalizator (extrudate cu Ø 2—3 mm). În mod similar se realizează și *dehidrogenarea oxidativă a izopentenelor (metil-butene) la izopren*, cu următoarele rezultate : randament izopren (per pas) = 56—60 %; selectivitate 80—82 %, în condițiile : temperatură = 460—500 °C H_2O : hidrocarbură = 3—10 :1 (mol); presiunea = 1 atm. Procedeul nu a fost încă finalizat industrial.

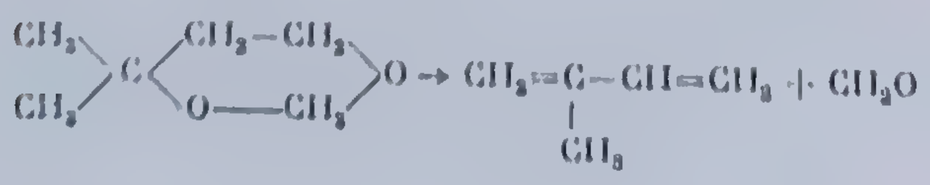
Catalizatorii pentru obținerea butadienei din etanol, printr-un proces complex de deshidratare-condensare-dehidrogenare. Catalizatorii utilizați conțin o componentă specifică reacției de deshidratare-condensare, un oxid cu proprietăți acide γ-Al_2O_3 sau zeoliți sintetici și o componentă dehidrogenantă, ZnO | Ta_2O_5; Cr_2O_3. Procesul a fost descoperit de Lebedev și industrializat în U.R.S.S. (1933) și apoi în Japonia. S-au utilizat catalizatori Al_2O_3 — ZnO în raportul 60 :40, compoziție apropiată de cea a spinelului normal (Zn·Al_2O_4), cu un randament în butadienă de sub 40%, în condițiile : temperatură = 420 — 440°C; V_v = 0,4 h^{-1}; presiunea = 1 atm, strat fix de catalizator tabletat. S-a raportat un catalizator perfecționat cu compoziția 59 % MgO, 2 % Cr_2O_3, 39 % silice, cu care se obțin randamente de 45—50 % butadienă. S-a dezvoltat și un procedeu în două trepte, cînd se obțin randamente optime și o productivitate crescută. În prima treaptă se produce dehidrogenarea etanolului la acetaldehidă, catalizator de CuO/suport, urmată de treapta a doua, reacția complexă dintre 3 moli etanol + 1 mol acetaldehidă, în condițiile : temperatura 325 °C; V = 0,5 — 0,6 h^{-1}, presiunea = 1 atm. Catalizatorul propus de Davison Chem-Grade 927 este pe bază de 2 % oxizi de tantal, sau de zirconiu pe suport de silice. Procesul se poate realiza și cu catalizator în strat fluidizat.

Catalizatori pentru fabricarea izoprenului, prin dehidrogenarea izopentanului în două trepte sau într-o singură treaptă, cît și prin dehidrogenarea izopentenelor (metil-butene). Industrial s-a impus procedeul Houdry, dehidrogenarea izopentanului într-o treaptă, în condițiile : temperatura 560—600 °C; presiunea 100—300 mm col Hg și catalizator Cr_2O_3 pe suport de γ-Al_2O_3 de fabricație specială. Aspectele teoretice inclusiv mecanismul reacțiilor sînt similare ca și în cazul dehidrogenării *n*-butanului și *n*-butenelor descrise mai sus. Un alt procedeu pentru fabricarea izoprenului, industrializat în U.R.S.S. și R.S.R., utilizează ca materii prime : izobutena și aldehida formică și cuprinde următoarele etape :

a) condensarea izobutenei cu aldehida formică, cu catalizator acid sulfuric la 95°C și 1—10 atm rezultînd 4,4′-dimetildioxan :



b) descompunerea 4,4′-dimetildioxanului la izopren și aldehidă formică, care se recirculă în prima treaptă. Catalizatori fosfați de calciu în condițiile : temperatură 340 — 380°C; V_v = 0,7 — 0,8 h^{-1};



Se consumă teoretic 1 mol de izobutenă la 1 mol aldehidă formică. Alte procedee mai puțin dezvoltate sînt următoarele :

1) procedeu care utilizează ca materie primă propena :

— dimerizarea propenei la 2-metil-1-pentenă :

$$2\ CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2CH_2CH_3,$$ cu catalizator

alchil de aluminiu, la 140°C.

— izomerizarea 2-metil-1-pentenei la 2-metil-2-pentenă :

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CHCH_2CH_3$$

cu catalizatori 4 % NiO + 10 % WO_3/Al_2O_3, în condițiile : T = 150°C; V_v = 10 h^{-1}, presiunea = 1 atm.

— piroliza 2-metil-2-pentenei la izopren și metan :

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CHCH_2CH_3 \rightarrow CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 + CH_4$$

2) procedeu care utilizează ca materii prime acetilena și acetona :

— condensarea acetilenei cu acetonă în cataliză bazică la 3-metilbutinol-3 :

$$CH\equiv CH + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv CH$$

— hidrogenarea selectivă a triplei legături din 3-metilbutinol-3 la 3-metilbutenol-3, în prezența catalizatorului $Pd/CaCO_3$, otrăvit parțial cu o bază organică, în condițiile : 30—80°C, presiunea 5—10 atm.

— deshidratarea 3-metilbutenol-3 la izopren în prezența catalizatorilor cu proprietăți acide : γ-Al_2O_3; Al_2O_3—SiO_2; bentonită etc.

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH=CH_2 \rightarrow CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 + H_2O$$

Catalizator pentru fabricarea stirenului, prin dehidrogenarea etilbenzenului, în prezența catalizatorilor pe bază de : Fe_2O_3—Cr_2O_3— alcalinizat cu K_2CO_3; ZnO promotat cu Cr_2O_3; MgO—Fe_2O_3—K_2O. Reacția principală :

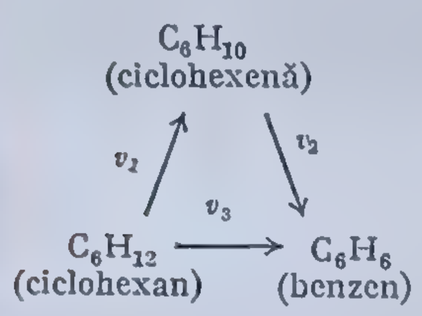
$$C_6H_5-CH_2-CH_3 \rightarrow C_6H_5-CH=CH_2 + H_2;$$

$$\Delta H = +138\ kJ/mol$$

Se remarcă și reacții secundare de dezalchilare, cracarea grupării alchil. Este un proces endoterm, cu creștere de volum. Conversii optime se vor obține la temperaturi ridicate și la presiuni parțiale scăzute ale hidrocarburii, ceea ce se obține prin folosirea vaporilor de apă. *Catalizatorii industriali utilizați la fabricarea stirenului*, cît și a *α-metilstirenului*, prin dehidrogenarea izopropilbenzenului sînt : catalizatorul tip R_4 (I.E.C.B.—C.P. Borzești) pe bază de oxizi de fier cu adausuri promotoare de oxizi de crom și vanadiu, alcalinizat cu K_2CO_3. Are o S_{sp} = 8—10 m^2/g și o distribuție majoritară a razei porilor cuprinsă între 300—1000 Å. Catalizatorul se caracterizează printr-o activitate ridicată, la un regim termic scăzut, în diluție cu vapori de apă, în reactoare cu regim adiabatic, în condițiile : temperatură = = 330°—550°C; presiune totală în sistem 1,1—1,3 atm;

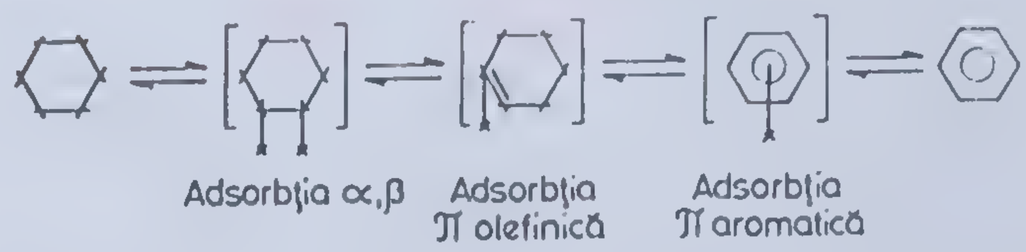
raport H_2O/hidrocarbură = 18 :1 ; $V_v = 0,5\ h^{-1}$. Se realizează conversii peste 50 % şi selectivitate peste 90 % g; catalizatorul tip C_{84} (I.E.C.B.—C.P. Borzeşti), pe bază de oxizi de fier şi de crom, cu un conţinut ridicat de K_2CO_3 (10—20 %), se caracterizează printr-o porozitate ridicată, peste 60 %, şi o distribuţie majoritară a porilor după rază, în domeniul 1000—10 000 Å. Catalizatorul este specific reacţiei în regim termic mai ridicat şi funcţionează în următoarele condiţii : temperatura = 580—620 °C ; presiunea totală 1,1—1,3 atm ; raportul H_2O/hidrocarbură = 18 :1 (mol) ; V_v = = 0,5 h^{-1}. Se obţin conversii de peste 60 % şi o selectivitate de cca 92 % g. Catalizatorul este extrudat şi se utilizează în reactoare adiabatice cu strat fix de catalizator. Eventual se utilizează sistemul catalitic dublu : C_{81} împreună cu R_4.

Catalizator pentru dehidrogenarea cicloalcanilor cu ciclu de şase atomi de hidrocarburi aromatice, în prezenţa catalizatorilor de Ni/Al_2O_3 ; Pt sau Pd/Al_2O_3 sau cărbune activ. Se pot utiliza şi catalizatori oxizi : Cr_2O_3/Al_2O_3 ; MoO_3/Al_2O_3. Reacţia are loc în condiţiile : temperatura = 250 — 300°C ; presiunea = 1 — 30 atm ; $V_v = 0,5 - 1\ h^{-1}$. În general, catalizatorii pe bază de Ni prezintă selectivităţi mai reduse decît cei de Pd sau Pt, favorizînd reacţiile de cracare. În cazul dehidrogenării ciclohexanului la benzen pe catalizator de Pt/Al_2O_3, s-a constatat prezenţa ciclohexenei ca etapă intermediară a reacţiei. Procesul poate fi descris prin schema cinetică generală :



unde : $v_2 > v_1$; astfel se justifică concentraţia redusă de olefină, în produsele de reacţie.

Mecanismul dehidrogenării ciclohexanului îndeosebi pe catalizatori cu componente active, metale de tranziţie, se poate explica presupunînd existenţa unor specii intermediare adsorbite α, β sau π (* = centru activ)



Cicloalcanii cu număr mai mare de şase atomi de carbon se aromatizează cu îngustare de ciclu şi cu apariţia unor produse secundare, de exemplu : cicloactanul în prezenţa catalizatorului Pt/cărbune la 310°C se transformă în naftalină, iar la 400 °C conduce la azulenă + naftalină ; pe catalizator de Ni/SiO_2 se obţine dimetilnaftalină şi cicloalcani superiori.

Catalizatori pentru dehidrogenarea alcoolilor. Alcolii primari prin dehidrogenare conduc la aldehide,iar alcolii secundari la cetone. Astfel : etanol → acetaldehidă ; alcoolul izopropilic → acetonă ; alcoolul *sec*-butilic → metil-etil-cetonă etc. Dehidrogenarea metanolului este neselectivă, se formează procente importante de CO şi H_2. Catalizatorii cei mai utilizaţi sînt pe bază de : ZnO ; cromit de cupru + BaO ; catalizator metalic Ni-Raney ; Pt ; Ru ; Ag ; Cu, suportaţi pe silice, cărbune activ sau nesuportaţi. Temperatura de reacţie este 250 — 400 °C ; $V_v = 2—5\ h^{-1}$. Reacţia este endotermă, iar conversia în medie este de 50—60% per pass. Cu catalizator pe bază de Cu sau Ru suportaţi pe cărbune activ, sau Zn—Cd, ciclohexanolul se dehidrogenează la ciclohexanonă ; cu catalizator pe bază de Pt/cărbune, se obţine fenol la temperatura de 325 — 400 °C ; $V_v = 0,6—1,2\ h^{-1}$ şi 1 atm. Dehidrogenarea alcoolilor dihidroxilici, de exemplu 1,4-butandiolul, pe catalizator de Cu cu conţinut de mici cantităţi de Cr_6O_3, conduce la lactona acidului α-hidroxi-butilic, în loc de succindialdehida. Catalizatori de Cu promotaţi cu ceriu, uraniu etc. produc, alături de aldehide, şi esteri, la temperatura de 250—275°C, cu randamente de 50—60 %. Din amestecuri de alcooli se obţin esteri micşti, de exemplu amestecuri de alcooli etilic şi butilic, formează un condensat care conţine 44 % acetat de butil şi de etil, alături de aldehide şi produse secundare.

Tabelul 1

Principalele tipuri de catalizatori pentru dehidrogenarea hidrocarburilor utilizaţi industrial

Tipul procesului	Producător Tipul catalizatorului	Compoziţia chimică	Caracteristici de bază	Condiţii de lucru Performanţe
1	2	3	4	5
Dehidrogenare : *n*-butan, izobutan, izopentan la *n*-butene, izobutenă, izopentene (metilbutene)	Harshaw Chem. Comp. Cr—0205	19 % Cr_2O_3 pe suport γ-Al_2O_3	$ABD = 1,0$ g/cm³ $S_p = 60$ m²/g $V_p = 0,29$ cm³/g Tablete	550—600°C
	Cr—1404	19 % Cr_2O_3 pe suport γ-Al_2O_3	$ABD = 0,9$ g/cm³ $S_p = 80—100$ m²/g $V_p = 0,50$ cm³/g Microsferic	550—600°C $R = 30—40$ % (per pass) $S = 77—80$ %
	U.R.S.S. şi R.S.R. K—5	17—19 % Cr_2O_3 pe suport γ-Al_2O_3 + caolin	$S_p = 30—50$ m²/g $d_r = 3,2 - 3,3$ g/cm³ Microsferic	580 — 600°C $V_v = 120 - 200\ h^{-1}$ $R = 38 - 40$ % (per pass) $S = 75 - 80$ %
Dehidrogenare ; alcani $C_3—C_5$ la alchene (în amestec)	S.U.A. Catofin	Cr_2O_3 pe suport de γ-Al_2O_3	—	550 — 750 °C Presiunea 10—20 atm $R = 75 - 90$ % Reactor orizontal

(R = randament, S = selectivitate, C = conversie, ABD = densitate în vrac, V_p = volum de pori, S_p = suprafaţă specifică d_r = densitate).

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5
Dehidrogenare; *n*-butene, izopentene la butadienă, izopren	Shell Chem. Co Shell 105	87 % Fe_2O_3 10 % K_2O 3 % Cr_2O_3	$S_p = 26 - 30$ m²/g Extrudate (Ø = 3 — 4 mm)	560 — 580 °C $V_v = 500 - 600$ h⁻¹ H_2O/hidrocarbură 8 — 12/1
	U.R.S.S. K—16	$Fe_2O_3 - Cr_2O_3 + ZnO$	$S_p = 20 - 27$ m²/g Extrudate (Ø = 3 — 4 mm) $ABD = 1{,}3 - 1{,}5$ g/cm³	580 — 600 °C $V_v = 600$ h⁻¹ $R = 17 - 20$ % (per pass) $S = 72 - 75$ % H_2O/*n*-butene = 8/1
	Dow Chem. Co Dow-B	$Ca_3Ni(PO_4)_6$ stabilizat cu Cr_2O_3	Extrudate	560 — 580°C H_2O/*n*-butene = 18/1 $R = 40 - 50$ m (per pass) $S = 80 - 90$ %
Dehidrogenare; *n*-butan sau izopentan la butadienă sau izopren într-o singură treaptă cu recircularea alchenelor rezultate	Houdry—Proces and Chem. Co.	12—14 % Cr_2O_3 K_2O pe suport de γ-Al_2O_3	Extrudate $S_p = 180$ m²/g	560 — 600 °C Presiunea = 0,2—0,3 atm $V_v = 0{,}4 - 0{,}6$ h⁻¹ $R = 12 - 20$ m (per pass) $S = 70 - 72$ %
Dehidrogenare; alchilaromate; etilbenzen la stiren, izopropilbenzen la α-metilstiren, dietilbenzen la divinil-benzen	Shell Chem. Co. Shell 205	70 % Fe_2O_3 27 % K_2O 3 % Cr_2O_3	$S_p = 30 - 32$ m²/g Extrudate (Ø = 3 — 4 mm)	560 — 580°C $R = 45 - 50$ % $S = 90 - 92$ % $C = 55 - 60$ % Abur; 1 — 3 kg per kg stiren
	R.S.R.—C.P.Borzeşti IECB—R_4; C_{84}	Fe_2O_3, Cr_2O_3 K_2CO_3	Extrudate (Ø = 3—4 mm) $d_r = 3{,}4 - 3{,}8$ g/cm³	580 — 620°C $V_v = 0{,}4 - 0{,}8$ h⁻¹ $R = 44 - 46$ % $S = 90 - 92$ %
	R.D.G.-Leuna K-34 (dietil-benzen-divinil-benzen)	Fe_2O_3, K_2O ZnO	Extrudate (Ø = 2 — 3 mm) $d_r = 4{,}5$ g/cm³ $S_p = 3 - 4$ m²/g	600 — 650 °C $V_v = 0{,}4 - 0{,}6$ h⁻¹ $R = 45 - 65$ % $S = 85 - 90$ %
	U.R.S.S. K M S (izopropil-benzen la α-metilstiren)	Fe_2O_3, Cr_2O_3 MgO, K_2O	Extrudate (Ø = 4 mm) $d_r = 3{,}23$ g/cm² Durata de funcţionare 14 000 h	560 — 570 °C $V_v = 0{,}5$ h⁻¹ H_2O/hidrocarbură = 3/1

Tabelul 2

Principalele tipuri de catalizatori pentru dehidrogenarea alcoolilor

Producător	Tipul catalizatorului	Compoziţia chimică	Caracteristici de bază	Condiţii de operare
Harshaw Chem. Comp.	Cu—25019	6 % Cu, promotori alcalini, suport: silice, carbonaţi	$ABD = 0{,}5$ Extrudate $S_p = 4$ m²/g $V_p = 0{,}6$ cm³/g $C = 50 - 60$ %	Temperatură 200 — 380°C $V_v = 3 - 5$ h⁻¹
	Cu-1107	33 % CuO 38 % Cr_2O_3 (cromit de cupru) 9 % BaO	Tablete sau pulbere $S_p = 40$ m²/g $V_p = 0{,}48$ m²/g	Temperatură 250 — 400°C $V_v = 2 - 5$ h⁻¹

CATALIZATORI PENTRU DESHIDRATARE, catalizatori care acționează în fază heterogenă, constituiți din oxizi și săruri metalice, precum și acizi minerali sau organici și derivații lor în fază lichidă. Procesele de deshidratare catalitică prezintă o mare importanță în tehnologia organică, pentru obținerea eterilor, esterilor, anhidridelor, alcoolilor etc. În funcție de materia primă folosită și de condițiile de proces, pot fi utilizați diferiți **c. pentru d.** La temperaturi înalte și în prezența catalizatorilor, alcoolii elimină apă, transformîndu-se în alchene:

$$C_nH_{2n+1}OH \rightarrow C_nH_{2n} + H_2O$$

Prin deshidratare este posibilă și formarea eterilor la temperaturi relativ joase. Mecanismul de deshidratare a etanolului este foarte complex și constituit dintr-o serie de reacții.

Reacții consecutive $\text{etanol} \xrightarrow{230°C} \text{eter} \rightarrow \text{etenă}$

Reacții paralele $\text{eter} \xrightarrow{230°C} \text{etanol} \xrightarrow{300-400°C} \text{etenă}$

Reacții simultane $\text{etenă} \rightarrow \text{eter} \xrightarrow{230°C} \text{etanol} \xrightarrow{300-400°C} \text{etenă}$

Prin alegerea judicioasă a parametrilor de lucru ca temperatura și viteza volumară a reacțiilor se pot obține produșii de deshidratare doriți, cu randamente mari (v. și *Catalizatori pentru eterificare*). În 1797 a fost descoperită deshidratarea etanolului cu formare de etenă pe alumină. Alumina este unul din cei mai utilizați **c. pentru d.** Metoda de preparare, tratamentul termic, conținutul de alcalii în alumină determină natura centrilor activi de pe suprafața catalizatorului și, implicit, distribuția produșilor de deshidratare. Alcoolii primari, începînd de la C_4, se deshidratează pe Al_2O_3, cu formare de alchene izomere. Astfel, la deshidratarea 1-butanului pe Al_2O_3 cu conținut de alcalii la 350°C se formează 97,3% 1-butenă, restul fiind 2-butena. Pe Al_2O_3 de înaltă puritate, conținutul în 2-butenă crește (v. și *Izomerizare*). Există și alți **c. pentru d.** alcoolilor, ca alumosilice, oxizi de Hf și Zr, $MgPO_4$ depus pe cărbune etc.
Alumina activă și H_3PO_4 depus pe alumină au devenit catalizatori industriali pentru deshidratarea etanolului. Acest proces are loc în reactoare cu catalizatori în strat fix, în ultimul timp dezvoltîndu-se însă cu prioritate procesul în strat fluidizat în care se asigură un control riguros al temperaturii, transferului de căldură și masă și continuitatea operațiilor.

În procedeul Halcon de sinteză a etenei prin deshidratarea etanolului se utilizează un reactor în care catalizatorul este dispus în 4 straturi și funcționează în regim adiabatic. Catalizatorul este de obicei regenerat cu abur și aer, la cîteva săptămîni, pentru îndepărtarea depozitelor de cocs. Alcoolii terțiari se deshidratează cu destulă ușurință prin încălzire cu K_2SO_4 anhidru, cu acid formic sau oxalic etc., cu formare de alchene. Alcoolii nesaturați se transformă în hidrocarburi dienice în prezența acizilor sulfuric, oxalic, precum și în fază de vapori pe Al_2O_3 la 350°C. Deshidratarea glicolilor conduce la formarea hidrocarburilor dienice. Unul dintre cei mai activi catalizatori de deshidratare a glicolului la butadienă este amestecul de $H_3PO_4 + AlPO_4$. Reacția are loc la 450°C, în fază de vapori, regenerarea catalizatorului efectuîndu-se la 550°C cu aer. Pentru deshidratarea aldehidelor și cetonelor sînt utilizați în general catalizatori pe bază de oxizi metalici, sub formă de hidrocarburi dienice. Astfel, din aldehidele butirică și valerianică la 500—600°C în prezența alumino-silicaților se formează butadienă, respectiv izopren. Prin deshidratarea catalitică a anhidridei acetice se obține cetonă cu un randament de 75—80% la 550—560°C în prezența unor oxizi metalici ca Al_2O_3, ThO_2. O serie de alți compuși pot fi obținuți prin procese catalitice de deshidratare. Astfel, prima metodă industrială de preparare a nitrililor o constituie deshidratarea amidelor în prezență de Al_2O_3, SiO_2 etc.:

$$RCONH_2 \rightarrow RCN + H_2O$$

Acizii alifatici, aromatici și alifatic-aromatici se deshidratează la 400—450°C în prezența catalizatorilor de MnO, ThO_2, ZrO_2, cu formarea cetonelor corespunzătoare. Formarea esterilor din acizi și alcooli este favorizată de utilizarea catalizatorilor acizi în fază lichidă, de exemplu H_2SO_4 sau HCl. Pentru creșterea randamentului în esteri este necesară însă distilarea continuă a esterului format sau eliminarea continuă a apei formate în reacție:

$$R'COOH + ROH \rightleftharpoons R'COOR + H_2O$$

Esterificarea se mai poate face și în fază de vapori pe catalizatori solizi, dintre care cei mai activi s-au dovedit ThO_2 și TiO_2 la temperaturi de 280—300°C. În ultimul timp și-au găsit o largă aplicare industrială catalizatorii organici solizi, rășinile schimbătoare de ioni, care catalizează transformările chimice ce au loc după un mecanism acido-bazic, ca deshidratarea, eterificarea, alchilarea, polimerizarea ș.a. De exemplu, catalizatorul KU-2 (U.R.S.S.) constituit din polimer sulfatat de stiren + divinilbenzen este utilizat la deshidratarea alcoolilor.

Principalele tipuri de catalizator pentru deshidratare utilizați industrial

Producător	Tip de catalizator	Compoziție chimică	Caracteristici de bază	Condiții de operare. Performanțe
1	2	3	4	5
Catalysts and Chemicals International	Alumina C—1	Al_2O_3 Na_2O 0,05% gr.	Tablete extrudate, cu diametrul 3—12 mm.	Pentru deshidratare, hidratare și suport pentru catalizator.
	Alumina C-2	Al_2O_3 Na_2O 0,3% gr.	Tablete cu diametrul 5—12 mm	,,
Chemical Works of CSP.	Aluminium oxide Cheza 33—00	%gr $Na_2O + K_2O$ 0,1 Fe_2O_3 0,1 SiO_2 0,9 SO_3 0,5 NO_3 1,5 Al_2O_3 rest Pierderi prin calcinare 10 (1200°C).	Tablete cu diametrul 6—10 mm. Înălțime 6—8 mm, lung. 6 mm Densitate: 0,75 g/cm³. Rezistență: 200 kg/cm².	Reacții de deshidratare-hidratare; reacții de dehidrogenare; suport pentru catalizatori, agent de uscare, adsorbție de gaze, lichide.

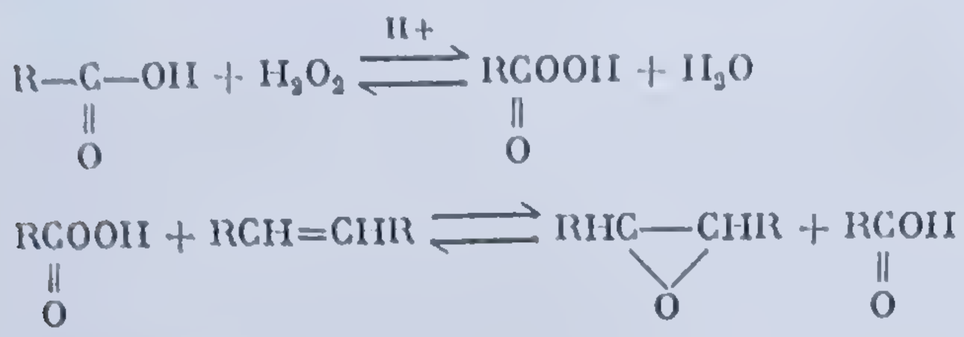
Tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5
Aluminium Company of America (ALCOA)	Activated Alumina F—1.	%gr Al_2O_3 92 Na_2O 0,90 Fe_2O_3 0,08 SiO_2 0,09	Granule 6—100 meshi. Densitate: 0,83—0,88 g/cm³. Supraf. spec.: 210 m²/g. Rezist.: 25 kg/cm².	Reacţii de deshidratarea alcoolilor.
Harshaw	Alumina Al—0104T.	Al_2O_3 activat 99% gr.	Tablete; diametrul: 3,175 mm, 3,96 mm, 4,762, 6,35, 9,525. Densitate: 0,6—0,9 g/cm³. Volum de pori: 0,28—0,33 cm³/g. Supraf. specifică: 80—100 m²/g. Rezistenţă mec.: 4—11 g/cm².	Reacţii de deshidratare; agent de uscare; suport pentru catalizator.
	Alumina Al—1404T	Al_2O_3 activat 97% gr.	Tablete; diametrul: 0,064—0,880 mm. Supraf. specifică: 180—200 m²/g. Volum de pori: 0,42—5,1 cm³/g. Rezist. mecanică: 11—28 kg/cm².	,,
Houdry	Alumina H—0423	% gr. Al_2O_3 90 Pierdere la calcinare 10 (T = 850°C).	Tablete extrudate. Densitate în vrac: 0,95—0,80 g/cm³. Supraf. specifică: 190—200 m²/g. Volum de pori: 0,42—0,48 cm³/g.	
Laporte Industries Limited	Activated. Alumina ACTAL	%gr. Al_2O_3 85 H_2O rez. 12 SO_3 3 Na_2O SiO_2 urme Fe_2O_3 NH_3	Granule. Diametrul: 12—6; 3—1,5; 1,5—0,7 mm. Densitate în vrac 0,61—0,66 g/cm³. Supraf. specifică: 275 m²/g. Volum de pori: 0,37 cm³/g. (Tablete cu diametrul 11,1; 7,9; 5,6; 3,2 mm cu densit. în vrac: 0,875—0,925 g/cm³)	Deshidratarea etanolului la etenă; agent de uscare la presiuni înalte. Reacţii de deshidratare; agent de uscare. Suport catalitic.
Strem Chemicals Inc.	ALPHA Alumina Trihydrate 13—100	%gr. Al_2O_3 64,9 H_2O 34,7 Na_2O 0,35	Pulbere.	Reacţii de deshidratare. Suport pentru catalizatori
	Gamma Alumina 13—256	% gr Al_2O_3 98	Tablete; diametrul: 3 mm; înălţime: 3 mm. Supraf. specifică: aprox. 100 m²/g.	,,
Davison Chemical Division W.R. Grace and Co.	Silica-Alumina grade 970; 980	Silico-alumină modificată, 13% sau 25% alumină.	Tablete cu diametrul 3, 4 mm. Suprafaţă specifică: 970—980; 100—500 m²/g.	Reacţii de deshidratare Suport pentru catalizator
Harshaw	Tungsten W.0101.T	% gr. WO_3 10 Suport: alumină activă.	Tablete cu diametrul 3 mm. Densitatea în vrac: 0,944 g/cm³. Suprafaţă specifică: 75 m²/g. Volum de pori: 0,37 cm³/g. Rezist. mecanică: 5 kg/cm².	—
Strem Chemicals Inc.	Tungsten 74300 (A) 74311 (B)	% gr. = WO_3 95 = WO_3 10	Tablete cu diam. 3 mm; înălţime 3 mm. Supraf. specifică: A) 17 m²/g; B) 145 m²/g.	Deshidratarea alcoolilor; hidrocraeare.

CATALIZATORI PENTRU EPOXIDAREA DUBLEI LEGĂTURI, catalizatori utilizaţi la sinteza compuşilor epoxidici prin oxidarea dublei legături olefinice sau aromatice cu peracizi sau hidroperoxizi, constituiţi din acizi minerali, schimbători de ioni sau compuşi ai unor metale tranziţionale, As, Pb. Compuşii epoxidici caracterizaţi prin grupul oxiranic format din oxidarea dublei legături:

pot fi obţinuţi industrial în principal prin două procedee, după agenţii de oxidare utilizaţi. Astfel, procedeul cu peracizi se bazează pe acidul peracetic format din oxidarea acetaldehidei cu apă oxigenată sau acidul performic prin oxidarea similară a formaldehidei. Peracizii utilizaţi pot fi preformaţi ori formaţi *in situ* în vasul de reacţie, ultima metodă fiind preferată din considerente tehnico-economice. În general, soluţia apoasă de apă oxigenată conţinînd mici cantităţi de H_2SO_4 sau H_3PO_4 drept catalizator se adaugă treptat amestecului de compus epoxidabil şi acid acetic sau formic sub agitare continuă, cu menţinerea temperaturii între 50 şi 60°C. În acest fel se formează cantităţi mici de peracizi ce

se consumă rapid în reacţia de epoxidare, prevenindu-se astfel cumularea de compuşi peroxidici explozibili:



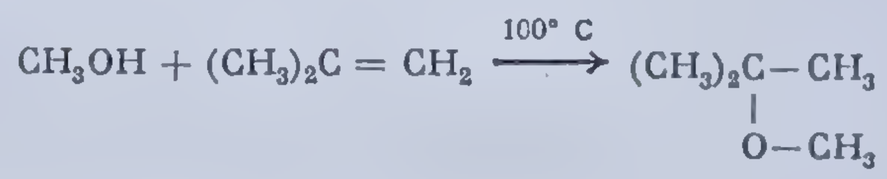
Eficienţa procesului depinde în mare măsură de creşterea conversiei H_2O_2 în peracid. Extragerea peracidului din sistem duce la deplasarea echilibrului în sensul conversiei totale a H_2O_2. În acest sens, catalizatorul constituit din H_2SO_4 se poate adăuga în reprize în amestecul de produs supus epoxidării, acid acetic sau formic şi H_2O_2, evitîndu-se şi deschiderile de ciclu.

Procesul FMC Corporation utilizează un solvent inert ca benzen sau hexan, pentru reducerea efectului H_2SO_4 în catalizarea deschiderii de ciclu, iar H_2O_2 se introduce treptat în sistem, după ce acesta a atins temperatura de reacţie de 50—60°C, timp de 2 h. Epoxidarea unor uleiuri catalizate de răşini a fost realizată în 1953. În practică se utilizează drept catalizator poli(acid stirensulfonic) în proporţie de 10—15% gr. uscată din greutatea uleiurilor grase sau esterilor supuşi epoxidării. Avantajul utilizării acestui tip de catalizator constă în randamente mari de epoxidare, formare minimă de produşi secundari, temperaturi de reacţie mici (60°C) şi perioade scurte de reacţie. Firma Du Pont a fost prima care a dezvoltat industrial acest proces, utilizînd acizi stirensulfonici în locul acizilor minerali. Se presupune că structura poroasă a acestor schimbători ionici permite acidului acetic şi H_2O să pătrundă în interiorul sferelor şi să reacţioneze sub influenţa catalitică a centrilor acizi activi ai răşinii. Gradul de reticulare a răşinii şi absenţa impurităţilor metalice, de exemplu Fe, determină eficienţa conversiei peracidului. Deoarece răşinile schimbătoare de ioni au un preţ de cost ridicat, ele pot fi reciclate şi activitatea menţinută prin adăugarea periodică a unor mici cantităţi de răşină proaspătă. Procesul implică amestecarea uleiului sau esterului cu acid acetic glacial şi răşină uscată, cu adăugarea ulterioară a H_2O_2 treptat, încît să fie depăşită temperatura de 60°C. Durata unui ciclu este de 4 h. În medie, catalizatorul poli (acid stirensulfonic) din comerţ poate fi utilizat de aprox. 6—8 ori la un nivel de 10—12%. Factorii care contribuie la degradarea catalizatorului sînt: prezenţa impurităţilor de metale grele, care induc un atac rapid al răşinii de către H_2O_2; degradarea lentă a reticulării răşinii de către peracid; distrugerea fizică a granulelor de catalizator prin frecare mecanică. În cazul cînd nu se cere un grad avansat de epoxidare, este economică utilizarea unor cantităţi mai mici de răşină (aprox. 2%) care nu se mai recuperează prin filtrare după fiecare ciclu. În acest caz se lucrează cu temperaturi de reacţie ceva mai mari (70—80°C), durata unui ciclu fiind de 7—8 h. Răşina poli (stirensulfonică) este utilizată în forma acidă şi tratată cu acid acetic pentru extragerea excesului de apă. Ca forme comerciale se găsesc: Amberlite IR-120 (Rohm and Haas Company) sau Dowex 50-X-8 (Dow Chemical Company).

C. pentru e.d.l. prin intermediul hidro-peroxizilor sînt constituiţi din compuşi ai metalelor tranziţionale ca: Mo, W, Cr sau V, Pb. S-a observat că H_2O_2 în prezenţa unor compuşi arsenici reacţionează cu olefinele pentru a forma epoxizi. În literatura de brevete se menţionează epoxidarea olefinelor prin tratarea directă a acestora cu oxigen în prezenţa unui compus policiano, cum ar fi tetracianoetenă şi compuşi arsenici, la temperatura de 150°C şi 58 atm. Se pot menţiona drept **c. pentru e.d.l.** cu H_2O_2 compuşii alchilici ai plumbului, carbonilii metalelor tranziţionale din grupele a IV-a, a V-a sau a VI-a [$Mo(CO)_6$; $W(CO)_6$]. (v. şi *Epoxizi, Schimbători de ioni*).

CATALIZATORI PENTRU ETERIFICARE, catalizatori constituiţi din acizi, săruri sau oxizi metalici, care prin reacţii de deshidratare în condiţii blinde conduc la formarea eterilor. Pentru prepararea eterilor alchilici simetrici se utilizează reacţiile de deshidratare a alcoolilor respectivi, utilizînd drept **c. pentru e.** acizii H_2SO_4, H_3PO_4, HCl în fază lichidă. Metoda este utilizată în particular pentru prepararea eterilor alchilici inferiori, obţinîndu-se randamente slabe de eteri dacă se folosesc alcooli secundari sau terţiari, pentru care este favorizată formarea olefinelor corespunzătoare.

Utilizarea H_2SO_4 drept catalizator pentru obţinerea eterului etilic din etanol a fost descrisă în 1809 de P. Boullay. Procesul a fost ulterior industrializat şi se realizează într-un reactor căptuşit cu plumb, prevăzut cu manta sau serpentină de încălzire în care se încarcă amestecul de H_2SO_4 concentrat şi alcool etilic 95% în raportul 3 : 1 la temperatura de 125—140°C. Reacţia poate avea loc şi în fază heterogenă, utilizînd drept catalizatori Al_2O_3 la temperaturi sub 260°C, aluminosilice, sulfat de cupru, crom, cloruri de staniu, mangan, aluminiu (v. şi *Catalizatori pentru deshidratare.*) Diarileterii pot fi obţinuţi prin reacţia în fază lichidă a fenoxizilor cu halogenuri aromate, utilizînd drept catalizatori cupru fin divizat sau săruri de cupru. Eterii asimetrici se pot prepara şi prin adiţia alcoolilor sau fenolilor la o olefină, utilizînd catalizatori acizi ca H_2SO_4, H_3PO_4, HCl, BF_3, răşini schimbătoare de ioni acizi în fază lichidă. Astfel, pentru prepararea metil-*t*-butileterului, un important aditiv pentru benzine cu cifră octanică mare, se utilizează izobutenă şi metanol în prezenţa catalizatorilor pe bază de schimbători de ioni acizi în fază lichidă:



De asemenea se pot utiliza drept **c. pentru e.** în fază solidă alumină sau silice. Metalele alcaline în soluţie catalizează reacţia de eterificare parţială a alchil-halogenurilor cu polioli (zaharuri). De exemplu, prin reacţia alilbromurii cu D- manitol în prezenţa NaOH 20% la 75°C se formează eterul tetraalilic. Prin tratarea ulterioară a acestui eter parţial cu Na metalic, urmată de adiţia alildibromurii, se obţine hexaalil-D- manitol (v. şi *Eteri*).

CATALIZATORI PENTRU FABRICAREA ACIDULUI AZOTIC, specifici oxidării selective a NH_3 la NO, în scopul fabricării acidului azotic (v. *Azotic, acid~*). Procesul chimic este caracterizat prin următoarele reacţii paralele:

$$4\,NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4\,NO + 6\,H_2O; \quad \Delta H = -880\,kJ/mol \quad (1)$$

$$4\,NH_3 + 4\,O_2 \rightarrow 2\,N_2O + 6\,H_2O; \quad \Delta H = -1040\,kJ/mol \quad (2)$$

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 \rightarrow 2N_2 + 6\,H_2O; \quad \Delta H = -1210\,kJ/mol \quad (3)$$

Reacţia principală (1) se petrece la temperatura de 800—900°C. Din punct de vedere industrial interesează să se obţină la un timp de contact de 10^{-3}—10^{-4} s cu maximum de randament reacţia (1) şi să se elimine reacţiile (2) şi (3). Analiza termodinamică a procesului global a arătat că valorile constantelor de echilibru ale reacţiilor (1)—(3), între 500—1 000°C au valori foarte mici, cuprinse între 10^{-80}—10^{-90}, ceea ce arată că reacţiile sînt practic ireversibile şi variaţia temperaturii cu 100—200°C sau a presiunii cu 1—10 atm nu modifică esenţial starea de echilibru. Pentru a conduce procesul, în mod selectiv şi cu randamente ridicate în direcţia reacţiei (1), trebuie să se mărească în mod deosebit viteza reacţiei (1), fără a se influenţa asupra vitezelor reacţiilor (2) şi (3). Acest deziderat s-a realizat prin descoperirea **c. pentru f.a.a.** pe bază de aliaj Pt—Rh cu 0—10% Rh, sub formă de plasă cu fir de 0,03—0,08 mm şi cu 1024—3800 ochiuri/cm². Se obţin

randamente de oxidare a NH_3 la NO de 99%. Consumul de Pt se apreciază la 1 g de catalizator per 1800—2000 t acid azotic. Plasa de Pt devine activă; după 16—20 h de funcționare, cînd se formează printre fire un număr mare de cristale de Pt care mărește mult suprafața activă, catalizatorul este foarte sensibil, se otrăvește ireversibil în prezența unor impurități ca AsH_3, PH_3 și H_2S chiar la concentrația de $0{,}2 \cdot 10^{-4}$. S-au realizat și catalizatori neplatinici, pe bază de oxizi micști, ca de exemplu: Co_3O_4, $Bi_2O_3-Al_2O_3$; $Fe_2O_3-MnO_2-Bi_2O_3$; $F_2O_3-Cr_2O_3-V_2O_5$ și alții. Cu astfel de catalizatori se obțin conversii de 90—92% la temperaturi de 700—800°C. Se prevede utilizarea unor straturi duble de catalizator format din catalizatori oxizi și 6—8 plase de Pt—Rh, față de 16—20 plase de Pt, cît se utilizează în reactoarele actuale de oxidare a NH_3. În prezența catalizatorilor Pt—Rh, mecanismul procesului se poate explica, considerînd ca etapă primară adsorbția și activarea O_2, care formează cu NH_3 un complex activat, în care atomul de oxigen este legat direct de atomul de azot. Acest complex nestabil se descompune și se desoarbe NO, după schema:

$$4NH_3 + 4[O]_{ads} \longrightarrow 4\left[H-ON\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right]_{ads} \xrightarrow{60} \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O \qquad (4)$$

Produsul principal obținut, NO, prin oxidare necatalitică, trece la NO_2 (N_2O_4) și prin absorbție și reacție în H_2O conduce la acid azotic diluat (de 50—70%) (v. *Azotic, acid*). Acidul azotic de 100% se obține din NO_2 lichid în autoclavă cu O_2 și H_2O.

CATALIZATORI PENTRU FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC, specifici procedeului de contact caracterizat prin adsorbția și activarea oxigenului pe suprafața catalizatorului solid și de oxidare a SO_2 la SO_3, care prin absorbție — reacție cu apa, formează acidul sulfuric (v. *Acid sulfuric*). Procesul este determinat de reacția reversibilă și exotermă:

$$SO_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow SO_3; \quad \Delta H = -185 \text{ kJ/mol},$$

$$SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4$$

Conversia la echilibru este dependentă de temperatură și de compoziția amestecului gazos care intră în reacție. În prima etapă de aplicare a procedeului de contact, cunoscut din 1831, pentru fabricarea H_2SO_4, s-au utilizat catalizatori de Pt sub formă de azbest platinat cu 4—10% Pt. Acest catalizator foarte sensibil la otrăvuri și la variația temperaturii a fost înlocuit cu catalizatorul pe bază de V_2O_5, în proporție de 6—10%, cu activatori K_2O, BaO, CaO, pe suport de: diatomită, kiselguhr, gel de silice, aluminosilice. Activatorii (promotori) au rolul principal de a stabiliza starea de valență a V^{5+}, care asigură activitatea catalizatorului, fiindcă V^{4+} este inactiv. Suportul asigură rezistența mecanică și textura e_0. Funcția acidă a suportului silicios mărește viteza de desorbție a SO_3 de la suprafața solidului. Starea activă a catalizatorului se formează după tratarea cu SO_2, cînd se produce un amestec de sulfovanadați ($V_2O_5 \cdot Me_2SO_4$) și pirosulfovanadați ($V_2O_5 \cdot Me_2S_2O_7$). Acest amestec formează o peliculă lichidă pe suport, la temperatura de reacție de 420°—560°C. În condiții optime de realizare a reacției cu catalizator activ, se obțin grade de transformare a SO_2 la SO_3, de 98—98,5%. Catalizatorii pe bază de V_2O_5 sînt sensibili la: ceața de H_2SO_4, prezența sulfatului feros, compuși halogenați ca HF (SiF_4), compuși cu arsen (As_2O_3). Limita pentru compușii cu fluor este de 1—2 mg/Nm³ gaz, iar pentru As de 2—3 mg/Nm³ gaze.

CATALIZATORI PENTRU HIDROCRACARE, care se caracterizează prin caracterul lor bifuncțional de cracare (ruperea legăturilor C—C din alcani și cicloalcani), de izomerizare și de hidrogenare a legăturilor nesaturate care se formează. Importanța industrială a acestui proces constă în faptul că se valorifică superior, în mediu de H_2, fracțiuni grele și reziduuri de petrol în benzine octanice și fracțiuni medii (motorină, combustibil Diesel). Procesul prezintă interes și pentru îmbunătățirea calității unor uleiuri minerale. Reacțiile de hidrocracare sînt exoterme, cu o exotermicitate medie de ordinul 49 kJ/mol, sau de 2,3 kJ/lH_2 consumat. Procesul se realizează cu catalizatori bifuncționali, care conțin: o componentă metalică specifică reacțiilor de hidrogenare Ni, Co, Pt, W, Mo (sau sub formă de oxizi și sulfuri) și o componentă acidă, specifică reacțiilor de cracare și izomerizare; γ-Al_2O_3, $Al_2O_3-SiO_2$, zeoliți cristalini. Mecanismul procesului se explică prin intermediari ioni de carboniu, în stare adsorbită. Se consideră că forma activă a catalizatorului este asigurată de prezența cuplurilor: metal-oxid (sulfură), semiconductori de tip „n" sau „p", respectiv prin interacția acestor componente la care participă și suportul. Hidrocracarea s-a dezvoltat industrial în cadrul rafinăriilor integrate, cu producție de mare tonaj. O variantă a procesului se referă la hidrocracarea uleiurilor minerale (obținute prin distilare în vid sau prin dezasfaltare cu solvenți), în prezența catalizatorului pe bază de: sulfuri de Ni + W/Al_2O_3 acidă, cu 0,05% Na_2O și în condițiile de lucru: temperatura = 350—400° C, presiunea = 70—200 atm, recirculare = 1000 vol.H_2 per volum de ulei.

Tabelul 1

Catalizatori pentru fabricarea acidului sulfuric, utilizați industrial

Producător	Tipul catalizatorului	Compoziția chimică	Caracteristici de bază	Condiții de operare Performanțe
C.C.E. Catalyst Chemical Europe	C-116	V_2O_5 cu promotori, saturat cu SO_2 Suport silicios + gel de silice	ABD = 0,64 g/cm³ Sfere 4,5—7,5	Temperatura 400—600°C Conversie 98%
C.C.I. Catalyst Chemicals Inc.	C-101-2	9—10% V_2O_5 11—15% K_2O Suport kieselguhr	ABD = 0,6 g/cm³ Extrudat	Temperatura 410—590°C Conversie 96—98%
Combinatul Chimic Craiova	—	6—7% V_2O_5 9—10% K_2O Suport: diatomită	ABD = 0,52 g/cm³ Extrudat	Temperatura 420—600°C Conversie 96%

Tabelul 1

Principalele tipuri de catalizatori utilizaţi pentru hidrocracare

Producător	Tipul catalizatorului	Compoziţia chimică	Caracteristici de bază	Condiţii de lucru. Performanţe
Harshaw Chem. Comp.	Ni 4301 E	6 % Ni + 19 % W Suport : $Al_2O_3-SiO_2$ cu 12 % Al_2O_3 (parţial sulfurat)	$ABD = 1$ g/cm³ $S_p = 200-220$ m²/g $V_p = 0{,}67$ cm³/g Extrudat	Temperatură 200—400°C Presiunea 25—200 atm $V_v = 1-2$ h⁻¹
Union Oil Comp.	HC-11	Pd-zeolit tip Y	—	H_2 % hidrocarb. = 30 % l
Houdry Process	S-45	11 % MoO_3 Suport : $Al_2O_3-SiO_2$ (parţial sulfurat)	$ABD = 0{,}9$ g/cm³ $S_p = 190$m²/g $V_p = 0{,}4$cm³/g Extrudat	,,
Nalco Chem. Comp.	NT	5 % NiO + 20 % WO_3 Suport : Al_2O_3 (10,05 % Na_2O) (parţial sulfurat)	$ABD = 0{,}8$ g/cm $S_p = 215$ m²/g $V_p = 0{,}38$ cm³/g Extrudat	Temperatura 200—400°C Presiunea 35—200 atm $V_v = 1-2$ h⁻¹ H_2 : hidrocarbură = 30 : 1

CATALIZATORI PENTRU HIDROGENARE, specifici reacţiei de hidrogenare.

Catalizatori pentru hidrogenarea hidrocarburilor, specifici reacţiei de adiţie a H_2 la legăturile nesaturate din molecula hidrocarburilor: alchene, alchine, diene, aromate. Reacţia este puternic exotermă. Pentru hidrogenarea grupelor de hidrocarburi menţionate s-au impus catalizatori pe bază de: a) metale de tranziţie Ni, Co, Pt, Pd, Cu; b) aliaje Ni—Cu, Ni—Al (Nichel-Raney). Ca materiale suport pentru catalizatori metalici se utilizează: γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3, SiO_2, diatomită, cărbune activ, $CaCO_3$ etc. Mecanismul reacţiei de hidrogenare a hidrocarburilor cu dublă sau triplă legătură poate fi explicată prin adsorbţie pe unul sau două centre active, cu formarea unor intermediari π adsorbiţi, şi prin disocierea H_2, ca efect al chemosorbţiei donoare, disociativ pe centrii activi ai catalizatorului (metal de tranziţie). Omologii etenei se hidrogenează cu viteză diferită, în funcţie de structura lor, în ordinea: $RCH=CH_2 > RCH=CHR > R_2C=CHR > R_2C=CR_2$.

Hidrogenarea selectivă a alchinelor (acetilenă şi omologi) este caracterizată prin selectivitatea catalizatorilor pentru hidrogenarea alchinei la alchenă, sau la alcan; $CH\equiv CH \xrightarrow{H_2} CH_2=CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3-CH_3$. În prezenţa catalizatorilor pe bază de Ni/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3, Co/Al_2O_3 se produce hidrogenarea neselectivă a acetilenei la etan, iar în prezenţa catalizatorilor pe bază de Pd/γ-Al_2O_3, hidrogenarea se produce selectiv la etenă. Reacţia prezintă interes industrial pentru purificarea etenei şi propenei de la piroliză, în scopul utilizării lor în procese de polimerizare. Reacţia se realizează la temperaturi de 80—180°C şi presiuni de 10—35 atm, în exces de H_2. În cazul hidrogenării selective un rol important au: capacitatea catalizatorului de a adsorbi hidrogen, viteza competitivă de adsorbţie şi de reacţie a produşilor din mediul de reacţie, structura intermediarului chemosorbit. Caracterul selectiv al catalizatorului prezintă interes în cazul hidrogenării stirenului, alături de alchene sau diene, din benzina de la piroliză. În acest caz interesează hidrogenarea selectivă a stirenului la etilbenzen şi nu la etilciclohexan, ceea ce se realizează cu catalizatori de Pd/Al_2O_3 cu 0,5% Pd (v. *Piroliză*). Selectivitatea catalizatorului creşte, în sensul eliminării reacţiilor secundare de dimerizare şi oligomerizare cu catalizatori bimetalici: $Pd + Mn/Al_2O_3$, $Pd + Cr/Al_2O_3$ (I.N.C.).

Hidrogenarea hidrocarburilor aromatice: benzen, alchilbenzen, naftalină, a fost studiată de P. P. Sabatiev (1901), N. D. Zelinski (1922) şi alţii. Industrial s-au dezvoltat procedeele pentru hidrogenarea benzenului la ciclohexan, materie primă pentru fabricarea fibrelor poliamidice şi a naftalinei la tetralină şi decalină. Pentru obţinerea ciclohexanului de înaltă puritate, cu max. 20 ppm benzen, hidrogenarea se realizează, de obicei, în două trepte, în prima treaptă cu Ni-Raney, iar în treapta a doua cu catalizator Ni/suport, în reactor cu pat fix. Mecanismul hidrogenării nucleului benzenic s-a explicat prin adsorbţia benzenului pe 6 centri activi ai catalizatorului care se găsesc la distanţă determinată (mecanism sextat) şi adiţia simultană a hidrogenului la cele trei duble legături din nucleu. Recent se consideră formarea prin chemosorbţie a unor complecşi π, prin interacţia reactant-catalizator şi adiţia hidrogenului în trepte, prin intermediari: benzen π adsorbit → ciclohexadienă π adsorbită → ciclohexenă adsorbită π-olefinic → ciclohexan.

Tabelul 1

Principalele tipuri de catalizatori pentru hidrogenarea hidrocarburilor utilizaţi industrial

Tipul procesului	Reducător Tipul catalizatorului	Compoziţia chimică	Caracteristica de bază	Condiţii de lucru Performanţe
1	2	3	4	5
Hidrogenarea alchenelor	Harshaw Ni—0104 T Ni—0102 T	55—58 % Ni Suport: kieselguhr	$ABD = 1{,}1-1{,}5$ g/cm³ $S_p = 150$ m²/g $V_p = 0{,}2-0{,}4$ cm³/g Tablete sau pulbere Redus şi stabilizat	Temperatură 50—200°C Presiunea 1—50 atm

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5
	Ni 1000	Ni-Raney 50 % Ni + 50 % Al	aliaje pulbere sau granule	Temperatura 50—200°C Presiunea 1—50 atm
	U.O.P H-2 H-4	60 % Ni Suport ; kieselguhr 30 % Ni Suport : γ-Al_2O_3	$ABD = 1,1$ g/cm³ Extrudat $ABD = 0,6—0,65$	Temperatura 50—200°C Presiunea 1—50 atm
	H_3	0,75 % Pt Suport : γ-Al_2O_3	Sfere Sfere	
Hidrogenarea hidrocarburilor aromatice ; benzen la ciclohexan naftalină la tetralină și decalină	Harshaw Ni-0301 T γ-Al_2O_3 Ni-4303 E	11 % NiO Suport : kieselguhr 6 % NiO, 19 % WO_3 Suport : γ-Al_2O_3	$ABD = 1,1$ $S_p = 64$ m²/g $V_p = 0,32$ cm³/g $ABD = 0,8$ $S_p = 152$ m²/g $V_p = 0,54$ cm³/g	Temperatura 80—170 °C Presiunea 1—30 atm Temperatura 80—170°C Presiunea 1—30 atm
	Ni-1406 Ni-3001	4 % Ni Suport special 49 % Ni, 51 % Al	$ABD = 1,3$ neredus Aliaj Ni-Raney	Temperatura 80—170°C Presiunea 1—30 atm Temperatura 200°C Presiunea 15 atm
	Grindler G-33, G-52	52—56 % Ni Suport : aluminosilice	$ABD = 0,96$ $S_p = 70$ Tablete	Temperatura 120—260°C Presiunea 35—35 atm
Hidrogenarea dienelor	Grindler G-68	0,5 % Pd 0,5 % Cr Suport : γ-Al_2O_3	$ABD = 0,88$ Tablete	Temperatura 80—180°C Presiunea 15—70 atm
Hidrogenarea selectivă a acetilenelor și dienelor ; din fracția etan—etenă de la piroliză	C.C.E. Tip : C 1-1 A	Pd 0,05 % Suport : Al_2O_3 activă	$ABD = 0,85$ Sfere ; 3—5 mm	Temperatura 50—180°C Presiunea 24—26 atm $V_v = 3000—4000$ h^{-1} C_2H_2 (rezidual) < 5 ppm
	I.N.C.-C.C.F Tip : Vega I	Pd 0,03 % Suport : Al_2O_3 TA	$S_p = 205—215$ m²/g $V_p = 0,4—0,5$ cm³/g Extrudat	Temperatura 80—160°C $V_v = 50000—100000$ h^{-1}
din fracția propan-propenă de la piroliză	I.C.I. C-38-1 Bayer K-8330	Pd 0,5 % Suport : Al_2O_3 Pd 0,5 % Suport : Al_2O_3	$S_p = 110$ m²/g $ABD = 0,45$ Extrudat Extrudate	Temperatura 60—150°C Presiunea 35 atm Acetilene (reziduale) 1—2 ppm vol. Temperatura 10—30°C Presiunea 10 atm
Hidrogenarea selectivă a benzinei de la piroliză	Bayer K-8317 B	Pd 0,5 % Suport : Al_2O_3 specială	$ABD = 0,75$	Temperatura 35—75°C Presiunea 40—45 atm $V = 3—6$ h^{-1}
	BASF Tip : 7360-M_8	MoO_3 14 % CaO 5 % SiO_2 2 % Suport : Al_2O_3	$S_p = 220$ m²/g $V_p = 0,5$ cm³/g	Temperatura 280—360°C
Hidrogenarea α-metilstirenului la izopropilbenzen	Houdry H-1436	Ni 11 % Suport : γ-Al_2O_3	$ABD = 1,0$ $S_p = 60$ m²/g $V_p = 0,4—0,45$ cm³/g Extrudat	

Catalizatori pentru hidrogenarea compușilor cu oxigen : aldehide, cetone, esteri, acizi grași, la alcooli, se realizează în prezența catalizatorilor pe bază de : Cu, cromit de cupru, la temperaturi între 120—220°C și presiunea 1—200 atm. Catalizatorii pe bază de Ni sau metale nobile se utilizează mai rar. *Fenolul* se hidrogenează la ciclohexanol, cu catalizatori de Ni/Al_2O_3, de exemplu catalizatori Hoechst A cu 52% Ni/kieselguhr (tip RGH-TS). *Furfurolul* se hidrogenează la alcool furfurilic cu catalizator Ni-Raney la 60—70°C. Pentru hidrogenarea *crotonaldehidei* la butanol se utilizează un catalizator cu compoziția : 57 % CuO, 0,2 % Fe_2O_3, 0,4 % MgO pe suport de diatomită (C. C. Craiova). Hidrogenarea directă a *acizilor grași* (C_{12}) *saturați*, la alcoolii corespunzători, cu catalizator pe bază de cromit de cupru, sau aliaj Cu—Al

(31% Cu + 69% Al) este importantă pentru fabricarea detergenților biodegradabili (v. *Detergenți*). Se obțin alcooli grași și prin hidrogenarea esterilor grași la 150—350°C și 100—300 atm cu catalizatori cromit de cupru.

Catalizatori pentru hidrogenarea materiilor grase (*uleiuri vegetale*), în scopul obținerii materiilor grase solide sau semisolide, materii prime pentru fabricarea margarinei și a unor săpunuri. Specificitatea catalizatorilor se referă la saturarea dublelor legături din molecula trigliceridelor polinesaturate din uleiurile vegetale, de exemplu linolați și linolenați la oleați, cît și hidrogenarea gliceridelor, mononesaturate, oleați la stearine (v. *Grăsimi*, *Materii grase*). Industrial s-au impus catalizatori: formiat de nichel dihidrat, fin divizat, suspendat în ulei vegetal. Prin descompunere la 150°C în exces de hidrogen se formează nichelul activ (Harshaw Chem. Comp.): nichel fin divizat și dispersat în stearină, 24—26% Ni (Harshaw Chem. Comp., Tip Rufert); 25% Ni, 15% kieselguhr, 60% mediu de protecție (Chemotron Corp. tip 4-53).

Catalizatori pentru hidrogenarea derivaților nitroaromatici, nitrobenzen la anilină, *m*-dinitrotoluen la *m*-toluendiamină, intermediari în industria coloranților. Reacția exotermă care se realizează în prezența catalizatorilor pe bază de Cu, care sînt selectivi pentru hidrogenarea (reducerea) grupării NO_2, fără să hidrogeneze ciclul benzenic. Condiții de operare: temperatura de reacție 200—350°C; se recirculă 1 m^3 H_2 per 1 kg de nitrobenzen; presiunea 1—5 atm. Industrial s-au impus catalizatorii: aliaj Cu—Al activat cu sol. 25% de NaOH (Davison chemical, tip 2913); 6% carbonat de Cu pe suport de silice granule cu caracteristicile: $ABD = 0{,}5$; $S_p = 4$ m^2/g, $V = 0{,}6$ cm^3/g. Se descompune în prezența hidrogenului la 250—300°C (Harshaw Chem. Comp, tip 2501).

CATALIZATORI PENTRU HIDROTRATAREA FRACȚIILOR PETROLIERE (v. *Hidrorafinare*, *hidrofinare*), specifici reacțiilor de eliminare, în prezența H_2, a compușilor organici: cu sulf (desulfurare), cu oxigen (desoxidare), cu azot (denitrificare), în paralel cu hidrogenarea (saturarea) alchenelor și a poliaromatelor. Eliminarea S, N, O prin ruperea legăturilor C—S, C—O din compuși organici conținuți în produsele petroliere medii sau grele se face cu formarea hidrocarburilor și cu eliminare de: H_2S, NH_3, H_2O, conform cu schemele de reacții:

Desulfurare:

$$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$$

$$RSR' + 2\,H_2 \rightarrow RH + R'H + H_2S$$

$$RSSR' + 3\,H_2 \rightarrow RH + R'H + 2\,H_2S$$

Denitrificare:

$$RNH_2 + H_2 \rightarrow RH + NH_3$$

$$R{-}NH{-}R' + 2\,H_2 \rightarrow RH + R'H + NH_3$$

$$R{-}N{-}R'R'' + 3\,H_2 \rightarrow RH + R'H + R''H + NH_3$$

Desoxidare:

$$R{-}OH + H_2 \rightarrow RH + H_2O$$

$$R.C_6H_4OH + H_2 \rightarrow R.C_6H_5 + H_2O$$

Hidrogenare:

$$RCH{=}CHR + H_2 \rightarrow RCH_2{-}CH_2{-}R$$

Din punct de vedere termodinamic reacțiile de hidrotratare sînt exoterme, căldura de reacție este cuprinsă între 52—210 kJ/mol, iar sub presiune de hidrogen reacțiile sînt practic complete la temperaturi sub 400°C. În industrie s-au impus catalizatori pe bază de oxizi sau sulfuri de Co, Ni, Mo, W, suportați pe Al_2O_3 activă. Formula cea mai utilizată este a „molibdatului pe cobalt pe alumină". Catalizatorul extrudat se utilizează în reactoare cu strat fix la parametrii: temperatura = 260—420°C, presiunea 10—60 atm, V_v =

Tabelul 1

Catalizatori pentru hidrotratarea fracțiilor petroliere, utilizați industrial

Producător	Tipul catalizatorului	Compoziția chimică	Caracteristici de bază	Condiții de lucru Performanțe
Catalyst and Chem. Europe	C-49 C-20-6	$CoO = 3{-}4\%$ $MoO_3 = 13{-}15\%$ Suport Al_2O_3	Extrudat	Temperatura 290—420°C Presiunea 7—100 atm
Gridler	G-35	$CoO = 3{,}5\%$ $MoO_3 = 10{,}0\%$ Suport Al_2O_3	$ABD = 0{,}88$ g/cm³	Temperatura 290—420°C Presiunea 7—100 atm
Procatalyse	HR-306	$CoO = 3{,}5\%$ $MoO_3 = 19{,}0\%$ Suport Al_2O_3	$S_p = 340$ m^2/g $V_p = 0{,}65$ cm^3/g	Temperatura 300—400°C Presiunea 20—60 atm
Harshaw Chem. Comp.	HT-100	$NiO = 4\%$ $MoO_3 = 16{,}8\%$ Suport Al_2O_3 cu Na_2O 0,02%	Extrudat $ABD = 0{,}7$ $S_p = 175$ m^2/g $V_p = 0{,}54$ cm^3/g	Temperatura 300—400°C Presiunea 20—60 atm
Houdry Process	Seria C	$CoO = 3{,}2\%$ $MoO_3 = 14{,}6\%$ Suport Al_2O_3 cu Na_2O 0,03%	Extrudat $ABD = 0{,}75$ $S_p = 330$ m^2/g	Temperatura 300—400°C Presiunea 20—60 atm
Universal Oil Products (U.O.P.)	Hydrobron S-6	CoO, NiO, MoO_3 Suport Al_2O_3	Sfere $ABD = 0{,}5$	Temperatura 300—400°C Presiunea 20—60 atm

$\simeq 10-0{,}5\ h^{-1}$, raport H_2/hidrocarbură $\simeq 60-400$ vol. (reciclu). Performanța catalizatorilor este bună atunci cînd materia primă tratată (distilate ușoare și medii) nu mai conține decît 1—15 ppm sulf rezidual, 2 ppm azot rezidual; < 1 cifra de brom. În unele cazuri pentru hidrotratarea unor uleiuri minerale se utilizează și catalizatori ternari pe bază de oxizi de: Fe, Co, Mo pe suport de Al_2O_3 (procedeul Ferofining); sau Ni, Co, Mo pe suport de Al_2O_3 activă. În reactor se introduce catalizatorul sub formă de oxizi, care în timpul reacției se sulfurează, total sau parțial. Sulfurile respective sînt de obicei mai active decît oxizii.

CATALIZATORI PENTRU METANIZARE, specifici hidrogenării CO și CO_2 la metan, în scopul purificării hidrogenului utilizat la hidrogenarea selectivă a acetilenelor din gazele de la piroliză (etenă, propenă), cît și a amestecului $N_2 + 3H_2$ de la sinteza NH_3. Prezența monoxidului de carbon, în procente mai mari ca 1 — 5 ppm, dezactivează în timp catalizatorul de Pd/Al_2O_3, de la hidrogenări selective, cît și catalizatorul utilizat la sinteza amoniacului. Reacția este exotermă și se realizează în prezența catalizatorului pe bază de nichel, cu sau fără promotor pe suport de Al_2O_3 activă. Catalizatorul se activează prin reducere la temperaturi de 400 — 500°C. Condițiile de reacție sînt: temperatura = 180 — 340°C, presiunea 20 — 300 atm.

CATALIZATORI PENTRU OMOLOGIZAREA METANOLULUI LA ALCOOLI ALIFATICI SUPERIORI, substanțe care catalizează procesele de creștere a catenei metanolului, prin reacția cu gaz de sinteză, $CO + H_2$, conform ecuației

$$CH_3OH + CO + 2H_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - OH + H_2O$$

Reacția poate continua, din alcoolul etilic rezultînd *n*-propanol, din *n*-propanol, butanol etc., deci întreaga serie omologă a alcoolilor alifatici normali, de unde derivă și termenul de reacții de omologizare. Procesul decurge similar în cazul esterilor, acetatul de metil transformîndu-se în acetat de etil, sau al acizilor; acidul acetic transformîndu-se în acid propionic. Din punct de vedere practic, interes deosebit reprezintă obținerea etanolului din gaz de sinteză și metanol și fabricarea acidului propionic din gaz de sinteză și acid acetic. Cu toate că cercetările în acest domeniu sînt foarte numeroase, pînă în prezent procesul nu este aplicat industrial. Întrucît gazul de sinteză poate reacționa în numeroase direcții (v. *Reacția Fischer-Tropsch*), realizarea procesului de omologizare necesită catalizatori cu specificitate foarte ridicată. Rezultatele, mai vechi obținute în sistem heterogen, pe catalizatori oxidici mai ales oxizi de fier, nu au fost confirmate ulterior, în prezent majoritatea cercetărilor fiind orientate spre procedee catalitice omogene, cu catalizatori complecși. Octacarbonilul de cobalt,

Tabelul 1

Catalizatori pentru metanizarea CO (CO_2) utilizați industrial

Tipul procesului	Producător Tipul catalizatorului	Compoziția chimică	Caracteristici de bază	Condiții de reacție Performanțe
Metanizarea CO_2 din gazele de la piroliză	Bayer K—58275—8	Aproximativ: 17% Ni 3% Cr Suport Al_2O_3	Extrudate Ø 4—6 mm Gr. vol. = 20 kg/l	Temperatura 170—240°C Presiune 30 atm $V_v = 5000\ h^{-1}$ CO intrare = aprox. 2000 ppm CO rezidual 2 ppm
	Raf. Vega I.N.C. I.E.C.B.	20% NiO + CoO Suport Al_2O_3 activă	$S_p = 140\ m^2/g$ $V_p = 0{,}4\ cm^3/g$ Extrudat Ø 3—4 mm	Temperatura 200°C $V_v = 2000-5000\ h^{-1}$ CO rezidual = 2 ppm
Metanizarea CO + CO_2 din gazele de la sinteza NH_3	C.C.I. C 13—4	Ni/Al_2O_3	$ABD = 0{,}75-0{,}8\ g/cm^3$ Sfere	Temperatura 230—450°C Presiunea 200 atm $V_v = 3000 - 8000\ h^{-1}$
	Veb Leuna Werke Kontact 6542	NiO = 48% + Cr_2O_3 Suport Al_2O_3	$ABD = 0{,}95 - 1{,}2$ Tablete	Temperatura 270 — 400°C Presiunea 300 atm CO rezidual <5 ppm
	Topsoe PKR	14% Ni Suport $Al_2O_3 - SiO_2$	$ABD = 0{,}9$ Sfere Ø 4—6 mm	Temperatura 300—350°C Presiunea 25 atm $V_v = 6000\ h^{-1}$ CO + CO_2 rezidual < 5 ppm
	C.C. Craiova	18% Ni Suport refractar	Tablete $ABD \simeq 0{,}85-0{,}9$	Temperatura 300—360°C Presiunea 20 —400 atm
	Gridler G—33	33% Ni Suport refractar	Tablete $ABD \simeq 1{,}04$	Temperatură 250 — 400°C $V_v \simeq 10\,000\ h^{-1}$ Presiunea 30 —400 atm

$Co(CO)_3$, a fost mult studiat în reacţia de omologizare a metanolului la etanol (Slocum D. V., 1980). Forma activă a acestui catalizator este complexul anionic $Co(CO)^-$; adaosurile de halogeni au eficienţă redusă şi pot lipsi dacă se utilizează liganzi cu azot. În general, eficienţa carbonilului de cobalt în reacţia de omologizare a metanolului este redusă, dar utilizarea altor compuşi chimici ai Co ca şi extinderea studiilor la alte metale au condus la realizarea de catalizatori cu activitate şi selectivitate ridicată. Principalele tipuri de c. pentru o.m. la a.a.s. sînt prezentaţi în tabelul de mai jos. Procesul se realizează în cele mai multe cazuri în fază omogenă, la conversii şi selectivităţi care pentru catalizatori pe bază de ruteniu depăşesc 94%. S-au realizat de asemenea catalizatori heterogeni, prin activarea fierului cu rhodiu şi depunere pe suport de γ-Al_2O_3.

Catalizatorul se prepară prin dizolvarea în apă a $Fe(NO_3)_3$ şi $RhCl_3$, impregnarea soluţiei pe suportul de γ-Al_2O_3, uscare la 100°C timp de 17 h, şi în final reducerea timp de 20 h cu hidrogen la 400°C. Pe acest catalizator s-au obţinut randamente în alcool etilic de pînă la 87%. În mod similar, acizii carboxilici pot fi omologizaţi cu $CO + H_2$ la acizi carboxilici superiori, în fază omogenă, sub acţiunea catalitică specifică a complecşilor solubili de ruteniu cuplaţi cu activatori ca acid iodhidric sau ioduri de alchil. Conversiile care se obţin se situează în limitele 43—96%.

CATALIZATORI PENTRU OXO-SINTEZĂ, săruri solubile, complecşi sau carbonili de Co şi Rh, care catalizează reacţiile de carbonilare a olefinelor cu formarea de aldehide. Reacţia a fost descoperită de Otto Roelen în 1938, care a utilizat catalizatorul solid pentru reacţia Fischer-Tropsch cu compoziţia 30% Co, 2% ThO_2, 2% MgO şi 66% SiO_2. Catalizatorul a fost utilizat industrial încă din 1940, în scopul fabricării alcoolilor sintetici. Mai tîrziu s-a constatat că reacţia este omogenă (L. Wender, 1950) şi eforturile de cercetare au fost îndreptate în această direcţie. Principiul activ al catalizatorului s-a dovedit a fi carbonilul de Co care se formează în mediul de reacţie din compuşii de Co ai catalizatorilor şi oxidul de carbon. În instalaţiile industriale construite după 1950, reactoarele se încarcă cu un compus de Co, care poate să fie o sare anorganică de Co, naftenaţi de CO, carbonili

Tabelul 1

Sisteme catalitice utilizate pentru reacţia de omologizare a metanolului la etanol

Catalizator	Cocatalizatori promotori	Activator, ligand	Mediul de reacţie	Condiţii de lucru	Performanţele medii
1	2	3	4	5	6
$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	—	I_2 $(C_6H_5)_2P(CH_2)_6P(C_6H_5)$	Omogen	190°C 200 atm	Conversie 50% Selectivitate 65%
Săruri de cobalt	Derivaţi cu B	—	Omogen, heterogen	—	Conversie 26% Selectivitate 78% Selectivitate 39%
$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	—	—	Soluţie de tetrahidrofuran	150—250°C 100 atm	Conversie 75,1% Selectivitate 72,6%
			Soluţii în acizi sau anhidride	185°C 200 atm	Conversie 36% Selectivitate 82,2%
Acetil acetonat de cobalt	$RuCl_3 \cdot 3H_2O$	$P(C_6H_5)_3$	Omogen	185°C 200 atm	Conversie 43% Selectivitate 27,7%
$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	—	I_2 $P(C_6H_5)_3$	Omogen	195°C 200 atm	Conversie 25% Selectivitate 80,8%
$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	—	I_2 $P(C_4H_9)_3$	Omogen	150—250°C 100 atm	Conversie 47% Selectivitate 69,8%
CoI_2	—	$(C_6H_5)_2P(CH_2)_6P(C_6H_5)_2$	Omogen	200°C 180 atm	Selectivitate 89%
CoS	—	$P(C_6H_5)_3$	Acetonitril	250°C 200 atm	Conversie 36,4% Selectivitate 86,3%
$Co_3(PO_4)_2$	Ru/C	$P(C_4H_9)_3$	Heterogen	250°C 195 atm	Conversie 16,7% Selectivitate 92%
$CoBr_2$, CoI_2	—	Fosfine terţiare	Omogen	195°C 46 atm	Conversie 51,2% Selectivitate 63,8%
Clusteri de carbonili de Co şi Fe	—	—	Heterogen	180°C 270 atm	—
Săruri de Fe	$RhCl_3$	—	Pe suport de γ-Al_2O_3	200°C	Randament în etanol 35—87%
Clusterul $((RuCo_3)(CO)_{12})$	—	Schimb ionic cu $[N(C_2H_5)_4]^+$	Omogen	—	Conversie 40% Selectivitate 51%
Acetil acetonat de ruteniu $Ru_3(CO)_{12}$ $Ru(CO)_4I_2$	—	NaI CH_3I	Omogen	—	Conversii şi selectivităţi mari în etanol
Complex de ruteniu solubil în apă	—	$[(C_6H_5)_4P]^+$	Omogen	150°C 50 atm	Conversii şi selectivităţi de peste 94%

de Co sau chiar Co metalic. În condiţiile procesului, şi anume 140—180°C şi presiunea 230 — 400 atm, aceştia formează catalizatorul omogen, hidrură de Co tetracarbonil $HCo(CO)_4$, stabilă numai la presiuni parţiale mari de oxid de carbon. În circuitul de separare a produselor de reacţie, la presiuni mici, catalizatorul se descompune şi se acumulează în stratul apos anorganic, din care Co se recuperează şi se reintroduce în circuit. Aceasta este de altfel faza specifică diferitelor procedee industriale de hidroformilare a olefinelor (v. *Oxosinteză*). Catalizatorul este foarte activ la concentraţiile de 0,1—1 % faţă de olefină şi permite viteze spaţiale de 2 volume de olefină lichidă/volum de reactor şi oră, prezintă însă dezavantajul obţinerii de aldehide ramificate, în proporţie ridicată. Rapoarte mari *n/i* aldehide s-au putut obţine prin înlocuirea în $HCo(CO)_4$ a uneia sau mai multor grupe CO cu liganzi (v. şi *Complecşi*) de tip trialchilfosfine, PR_3, în care radicalul R este de obicei *n*-butil. Cu complexul catalitic de formă $HCo(CO)_3P(C_4H_9)_3$ se obţin aldehide liniare în proporţie de 90 %; complexul este stabil şi poate fi separat din mediul de reacţie, prin distilare, activitatea sa fiind însă de 5—6 ori mai mică decît a tetracarbonilului de Co. Creşterea temperaturii la 180—200°C în scopul măririi vitezei de reacţie determină totodată formarea directă a alcoolilor ca urmare a proprietăţilor hidrogenante ridicate ale complexului. Studiile de perfecţionare a procesului oxo au condus la evidenţierea proprietăţilor catalitice deosebit de interesante ale Rh (G. Wilkinson, 1960), care, utilizat sub forma unor complecşi de coordinare cu fosfine, este activ la temperaturi şi presiuni joase şi prezintă selectivitate ridicată pentru formarea aldehidelor liniare. Costul foarte mare al Rh este compensat de concentraţia sa mică, de ordinul ppm, în mediul de reacţie. În plus, în paralel cu dezvoltarea catalizatorilor de Rh au fost elaborate procedee eficiente de recuperare şi recirculare a sa, metode care constau în adsorbţia pe solide cu suprafaţă foarte mare, distilare, tratare cu halogeni sau acizi carboxilici. Au apărut şi unele dezavantaje ale catalizatorului pe bază de carbonili de Rh, şi anume $HRh(CO)_4$, fiind foarte activ în reacţii de izomerizare; la hidroformilarea propenei, de ex., raportul *n/i* scade la 1, comparativ cu 4 cît este la catalizatorul $HCo(CO)_4$. Prin modificarea carbonilului de Rh cu fosfine, complexul obţinut devine activ la 60°C şi presiunea de 1 atm. Practic, peste 92 % din produsele obţinute sînt liniare, iar randamentul în produşi liniari raportat la olefina consumată creşte de la 67 % pentru catalizatorii de Co la 76 %. Procesul de presiune joasă, cu catalizatori pe bază de complecşi de Rh, a fost industrializat în 1976, dată după care aceşti catalizatori, aşa cum rezultă din tabelul 2, s-au diversificat foarte mult. Cu ajutorul catalizatorilor de Rh pot fi carbonilaţi compuşi organici care nu reacţionează în prezenţa catalizatorilor de Co, cum sînt stirenul sau esterii acrilici. Datorită preţului ridicat al Rh, în ultimii ani s-au făcut numeroase eforturi de heterogenizare a c. pentru o.s. omogeni. Pe lîngă avantajele cunoscute ale acestor tehnici, heterogenizarea catalizatorului facilitează separarea sa din mediul de reacţie şi reduce pierderile de metal activ. Rezultate bune s-au obţinut atît prin depunerea pe suporţi anorganici

Tabelul 1

Principalele tipuri de catalizatori pentru oxosinteză utilizaţi industrial

Producător	Tip de catalizator	Compoziţie chimică	Caracteristici de bază	Condiţii de operare. Performanţe
Girdler	G-102	Co :40 % gr.	Tablete cu lungimea de 6 mm şi diametrul 6 mm sau pulbere suspendată în lichidul de reacţie.	
HARSHAW	Co-0101T Co-0108T Co-0401. Co-4—08 Co.0402. G.4—8 Co.0405. G.4—8 Co 0501.T	Conţinut în cobalt : 6—39 % gr. Suport : silice sau kieselguhr	Diametrul granulelor : 4—8 mm. Densitatea în vrac : 0,48—1,12 g/cm³. Suprafaţa specifică : 1—140 m²/g. Volum de pori : 0,36—0,40 cm³/g.	
HARSHAW	Acetat de Co Naftenat de Co Co-octasol (2-etilhexoat de Co) Sulfat de Co	23 % Co 6 % Co 6—12 % Co 21 % Co	Cristale hidratate. Suspendat într-un solvent potrivit. Suspendat într-un solvent potrivit. Cristale hidratate roşii	Hidroformilare în fază lichidă
PRESSURE Chem.Co.	Carbonil metalic Carbonil de Co Carbonil de Mn	 $Co_2(CO)_8$ $Mn_2(CO)_{10}$	Solid orange închis T.topire : 51—52°C Solid galben T. topire : 153—155°C	
STREM Chemicals Inc. Rhodium	Cobalt 27040 45—188 45—225	$Co(CO)_8$ $RhCl_3.xH_2O$ $RhCl_3.(C_5H_5N)_3$	Solid orange închis Solid roşu închis Solid galben-orange	

cu suprafață mare, cît mai ales prin fixarea complexului catalitic la grupări reactive ale unor polimeri. Astfel, pe un catalizator preparat prin legarea complexului $HRh(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$ la un polimer de polistiren în care au fost introduse grupe fosfinice, prin schimb fosfinic termic se obțin conversii totale ale olefinelor cu o selectivitate în aldehide liniare mai mare de 94%. În cazul acestor catalizatori este esențială evitarea eluției Rh în cursul reacției. Cu toate că pînă în prezent numai catalizatorii de Co și Rh sînt practic utilizați în procesele de hidroformilare, studiile efectuate în ultimul deceniu au arătat că unii complecși de Ru, de Pt—Sn și chiar praful de cupru, împreună cu o cantitate controlată de apă (Mc. Clure, 1975), prezintă activitate catalitică notabilă.

Tabelul 2

Principalii compleși de Rh utilizați drept catalizatori în reacții de hidroformilare (procese oxo)

Autorul Firma	Complexul catalitic
G. Wilkinson Union Carbide Johnson, Matthey.Co	$HRh(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$
Union Carbide	$HRh(CO)[(C_6H_5O)_3P]_3$
Monsanto	$[P(C_6H_5)_3]_2Rh(CO)Cl$
British Petroleum (BP)	$(ACO)Rh(Bu_3P)_2(CO)$
Shell, Progil, BASF, BP	$HRh(CO)[N(C_6H_5CH_2)_3]_3$ și alți compleci cu amine
Monsanto du Pont, BP	Carbonil de Rh (compuși cu As sau Sb)
Ethyl Co.	Carbonil de Rh/Compuși cu Sn
BASF, BP Monsanto	Carbonil de Rh/Compleci ciclodienici

În ultimii ani, **c. pentru o.s.** au fost utilizați în numeroase alte procese de carbonilare, cum sînt omologizarea metanolului la alcooli superiori, carbonilarea metanolului la acid acetic sau obținerea etilenglicolului din gaz de sinteză.

CATALIZATORI PENTRU PIROLIZA HIDROCARBURILOR, amestecuri complexe de săruri sau oxizi metalici care catalizează specific cracarea avansată a hidrocarburilor, cu formarea olefinelor cu masă moleculară mică. Cu toate că procedeul nu a fost industrializat pînă în prezent, la nivel de laborator și pilot există numeroase studii care pun în evidență efectul specific al unui număr foarte mare de catalizatori din diverse clase de substanțe chimice în reacția de piroliză a hidrocarburilor. Principalele consecințe ale utilizării catalizatorilor în acest proces, comparativ cu descompunerea termică omogenă, sînt micșorarea energiei de activare, reducerea temperaturii de reacție cu 50—200°C și, în unele cazuri, creșterea selectivității în etenă /propenă Principalele clase de substanțe catalitic-active în procesul de piroliză a hidrocarburilor sînt :

a. Fosfații metalici catalizează reacția de formare a olefinelor prin cracarea *n*-butanului la temperaturi de 600—750°C. Activitatea catalitică maximă a fost evidențiată pentru fosfatul de Zn, Cr, fosfatul de Al, Cr, fosfatul de Ni, Fe și fosfatul de Ca, Fe. Performanțele acestor catalizatori depind de asemenea de raportul cationilor în fosfați și de *p*H-ul de precipitare.

b. Catalizatorii pentru hidrofinare de tip Mo — Co, Mo — W sau W (v. și *Hidrofinarea produselor petroliere*) la 780—816°C au o acțiune specifică de craeare a fracțiilor petroliere lichide la olefine $C_3—C_4$.

c. Numeroși oxizi metalici depuși pe suport refractar catalizează reacțiile de descompunere a hidrocarburilor la olefine cu masă moleculară mică. Dintre acești oxizi prezintă activitate specifică CuO, CrO_3, V_2O_5, Nb_2O_5, vanadatul de K sau niobatul de K.

d. **C. pentru p.h.** specifici sînt constituiți din amestecuri de oxizi refractari, din compoziția cărora lipsesc metalele cu acțiune dehidrogenantă, cu porozitate mică și suprafață specifică cuprinsă între 0,2—1,0 m^2/g. Componentele de bază ale acestor catalizatori sînt oxizii de zirconiu, magneziu, titan, la care se adaugă oxizi ai pămînturilor rare (lantan, neodim, ceriu) și unul sau mai mulți oxizi ai stibiului, fierului, aluminiului, siliciului, bariului și cuprului.
Forma catalizatorilor de acest tip este cilindrică sau de inele Rashing cu dimensiuni de 3×10 mm și cu rezistență mecanică și termică ridicată. Compoziția caracteristică a unui catalizator de acest tip este : (% greutate) 30—50 MgO, 25—40 ZrO_2, 1—4 oxizi ai lantanidelor. Procesul se realizează la 700—850°C și presiune de 1—30 bari și la rapoarte abur : hidrocarburi cuprinse între 1 și 5. Pot fi prelucrate pe această cale fracții grele de hidrocarburi și chiar țiței.Randamentele în etenă sînt de pînă la 30% la temperaturi apropiate de ale procesului omogen. Pe catalizatorul cu compoziția (% greutate) : 13 Al_2O_3, 52 ZrO_2, 27 MnO și 8 K_2O s-au obținut randamente de 31,5% etenă la presiuni de 8 atm, temperatură de ieșire din reactor de 825°C și viteză spațială a hidrocarburii lichide de 8,3 h^{-1}. Acțiune catalitică specifică în procesul de piroliză prezintă amestecurile sinterizate de Al_2O_3 cu cel puțin 20% oxid de beriliu, oxid de calciu sau oxid de stronțiu. Pe lîngă acțiunea dehidrogenantă, oxizii metalelor alcalinopămîntoase care intră în compoziția acestor catalizatori au și funcția de inhibitori de polimerizare ai olefinelor și implicit de reducere a vitezei reacțiilor de formare a cocsului. Oxidul de aluminiu acționează ca promotor al reacțiilor dintre hidrocarburi și vapori de apă și de asemenea mărește rezistența mecanică a catalizatorului.

e. **C pentru p.h.** cu funcții puternic acide sînt activi la temperaturi relativ joase, de 500—700°C, deci este vorba de un proces de cracare catalitică a hidrocarburilor în condiții severe. Sub 500°C, pe acest tip de catalizator se obțin fracții lichide ușoare de tipul benzinelor (v. și *Catalizatori pentru cracarea hidrocarburilor*). În procesul de obținere a olefinelor $C_2—C_4$ s-au obținut rezultate bune cu alumină fluorurată sau aluminosilicați sintetici rezistenți la temperaturi ridicate și la vaporii de apă cum sînt mordenitul și zeoliții din clasa ZSM-5 (v. și *Zeoliți*). Schimbul ionic al formei H a zeolitului de bază influențează selectivitatea în olefine a catalizatorului. Principala problemă care apare la utilizarea catalizatorilor în procesul de piroliză a hidrocarburilor este cracarea lor rapidă, respectiv un ciclu activ relativ scurt. Reactivarea catalizatorului se face prin arderea cocsului depus cu un amestec de aer și azot.

CATALIZATORII PENTRU POLIMERIZARE, substanțe care induc procese de polimerizare ionică sau iono-coordinativă (v. *Polimerizare*). Noțiunea de **c. pentru p.** nu trebuie confundată cu cea de inițiatori de polimerizare (v. *Inițiatori de polimerizare, Polimerizare*). În general, în procesul de polimerizare catalizatorii nu se consumă neapărat ireversibil și, prin urmare, una și aceeași specie catalitică poate genera mai multe molecule polimerice. Din clasa **c. pentru p.** fac parte substanțe care în mediul de polimerizare, cel mai adesea solvenți organici, generează specii ionice mai mult sau mai puțin independente, sau specii puternic polarizate, capabile să interacționeze cu legătura nesaturată a monomerilor nesa-

turați să deschidă ciclul monomerilor ciclici, cu reproducerea speciei active la capătul adusului rezultat. În funcție de structura speciei active, se deosebesc **c. pentru p.** ionică și **c. pentru p.** iono-coordinativă. În cazul **c. pentru p.i.** centrii catalitici conduc la formarea de specii active ionice, cu sarcini relativ bine delimitate, care pot să se găsească sau nu sub influența unor contraioni. În cazul **c. pentru p. i.-c.** centrii catalitici nu sînt ioni și nu conduc la formarea de specii active ionice ci la formarea de compleși de coordinare cu legături polarizate. În funcție de natura speciei active ionice, **c. pentru p.i.** se împart, la rîndul lor, în **c. pentru p.** cationică și **c. pentru p.** anionică.

C. pentru p. *cationică*. Sînt substanțe care induc procese de polimerizare în care specia activă are caracter de cation. Schematic, declanșarea polimerizării poate fi reprezentată astfel:

$$AX \rightleftharpoons A^{\oplus}X^{\ominus}$$

catalizator

$$A^{\oplus}X^{\ominus} + CH_2{=}C\begin{matrix}H\\R\end{matrix} \rightarrow \left[A{-}CH_2{-}C\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\right]^{\oplus}X^{\ominus}$$

cation monomer ion carbeniu contraion

Prin interacția cationului $A^{\oplus}$ cu legătura dublă a moleculei de monomer se formează un ion carbeniu — centru activ de propagare a catenei polimerice. În funcție de natura catalizatorului AX și a mediului de polimerizare contraionul $X^{\ominus}$ poate sau nu să influențeze procesul de polimerizare. **C. pentru p.e.** pot fi grupați în următoarele 3 mari categorii: a) acizii protonici, b) acizii Lewis și c) alte substanțe generatoare de cationi.

În categoria a) se includ acizi ca: HCl, H_2SO_4, $HClO_4$, Cl_3CCOOH etc. Aceștia acționează prin intermediul protonului $H^{\oplus}$ pe care îl generează în mediul de polimerizare. Într-o primă etapă protonul formează cu molecula de monomer un compus π care se transformă lent în compus σ — ionul carbeniu:

$$>C{=}C< + HX \underset{\text{repede}}{\rightleftharpoons} \left[>C{=}C<\right]^{\oplus}X^{\ominus}$$

compus π

$$\left[>C{=}C<\right]^{\oplus}X^{\ominus} \underset{\text{lent}}{\rightleftharpoons} \left[-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{\oplus}{\underset{|}{C}}-\right]X^{\ominus}$$

ion carbeniu contraion

Interacția ion carbeniu — contraion depinde de gradul de solvatare a contraionului de către solvent. Acesta din urmă trebuie să stabilizeze contraionul, în caz contrar acidul se adiționează în întregime la dubla legătură și polimerizarea nu are loc. În categoria b) se includ acizii Lewis care generează ioni carbeniu sau dau reacții în care intervin asemenea ioni, și anume halogenurile metalelor din grupa a III-a a tabelului periodic al elementelor și ale metalelor *d*-tranziționale (catalizatorii Friedel—Crafts): $AlCl_3$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$, BF_3, BCl_3, BBr_3, $GaCl_3$, $TiCl_4$, $TiBr_4$, $ZrCl_4$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, $SbCl_5$, $SbCl_3$, $FeCl_3$, UCl_4 etc. Cu rare excepții, acizii Lewis acționează numai în prezența unui „cocatalizator" (apă, acid protonic, alchilhalogenură, eter etc.), cu care formează un complex generator de proton sau ion carbeniu:

$$MX_n + HX' \rightleftharpoons [X'MX_n]^{\ominus}H^{\oplus}$$

acid Lewis acid protonic

$$[X'MX_n]^{\ominus}H^{\oplus} + >C{=}C< \rightarrow \left\{\left[-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{\oplus}{\underset{|}{C}}-\right][X'MX_n]^{\ominus}\right\} \quad \text{I}$$

monomer ion carbeniu contraion

$$MX_n + RX' \rightleftharpoons [RX' \cdot MX_n] \rightleftharpoons R^{\oplus}[X'MX_n]^{\ominus}$$

alchilhalogenură ion carbeniu contraion

$$R^{\oplus}[X'MX_n]^{\ominus} + >C{=}C< \rightarrow \left\{\left[R-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{\oplus}{\underset{|}{C}}-\right][X'MX_n]^{\ominus}\right\} \quad \text{II}$$

ion carbeniu

Denumirea de „cocatalizator" atribuită substanțelor activatoare este incorectă, deoarece tocmai ea generează cationul activ. Sînt cazuri cînd un acid Lewis acționează fără un adaos activator, deoarece acidul Lewis însuși poate suferi un fenomen de autoionizare. Un asemenea caz se întîlnește la bromura de aluminiu care în stare normală este dimerizată:

$$(AlBr_3)_2 \rightleftharpoons [AlBr_3]^{\oplus}\ [AlBr_4]^{\ominus}$$

cation activ

Și în cazul acizilor Lewis influența solventului este foarte importantă. Acesta trebuie să fie suficient de polar pentru a stabiliza perechea ionică de inițiere și a permite disocierea ei. Nu se poate însă stabili o regulă precisă, cu referire, de exemplu, la rolul univoc al constantei dielectrice a solventului. În categoria c), a altor **c. pentru p.e.**, intră o multitudine diversă de substanțe generatoare de cationi, inclusiv ioni carbeniu. Această grupă are o importanță practică mult mai redusă, mai ales în comparație cu grupa acizilor Lewis. Ea include în principal sărurile de ioni carbeniu (de exemplu percloratii, tetrafluoroboratii, hexaclorostibiații etc. de tritil, tropil, trimetilpiriliu, trifenilpiriliu etc.), iodul elementar I_2. Polimerizarea ciclopentadienei, de pildă, cu hexaclorostibiatul de tritil se inițiază astfel:

$$(C_6H_5)_3C^{\oplus}SbCl_6^{\ominus} + \bigcirc \rightarrow \left[(C_6H_5)_3C-\bigcirc^{\oplus}\right][SbCl_6]^{\ominus}$$

iar a unui monomer vinilic cu iod după schema:

$$2\,I_2 \rightleftharpoons I^{\oplus}\ I_3^{\ominus}$$

$$I^{\oplus}\ I_3^{\ominus} + >C{=}C< \rightarrow \left[I-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{\oplus}{\underset{|}{C}}-\right]I_3^{\ominus}$$

Caracteristica esențială a **c. pentru p.e.** este aceea că, după cum s-a putut observa, specia activă, fie ea proton, ion carbeniu sau alt cation, intră și rămîne în componența macromoleculei. Chiar dacă prin reacția de terminare a catenei macromoleculare se regenerează o specie absolut identică, care poate reiniția un proces de polimerizare, această specie nu este cea pe care catalizatorul a generat-o în primul act de inițiere.

C. pentru p. *anionică*. Sînt substanțe ce declanșează procese de polimerizare în care specia activă are caracter de anion. Polimerizarea anionică poate fi declanșată, fie de particule cu caracter bazic ($B:^{\ominus}$), fie de particule neutre care pot ceda ușor un electron (X). Prin atacul unor p a r t i c u l e cu c a r a c t e r b a z i c se formează specii active carbanionice

care se reproduce la fiecare act elementar de propagare a catenei polimerice :

$$B:^{\ominus} + CH_2 = CHR \rightarrow B-CH_2-\ddot{C}HR^{\ominus}$$

carbanion monomer

Cu cît legătura dublă din molecula de monomer este mai săracă în electroni (substituentul R mai electrofil), cu atît tăria bazei care generează particule ($B^{\ominus}$:) poate fi mai mică. Un monomer ca clanura de viniliden, de pildă, poate polimeriza sub acțiunea unor baze neutre cum sînt apa, alcoolii, cetonele. În general însă **c. pentru p.a.** bazici sînt substanțe polare, derivați ai metalelor, în primul rînd alcaline sau alcalino-pămîntoase, care pot scinda cu formare de anioni purtători de sarcină pe un atom de carbon ($R_3C^{\ominus}$:), oxigen ($RO^{\ominus}$:) sau alt element ce poate forma cu atomul de carbon legătură stabilă. În această categorie intră compușii organici sau alcoxizii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, compuși Grignard, amidurile, hidrurile acelorași metale. În mediul de polimerizare, în funcție de natura și polaritatea acestuia, aceste substanțe pot exista în forme mai mult sau mai puțin disociate (S-moleculă de solvent) :

$$B-M \rightleftharpoons B^{\ominus}M^{\oplus} \rightleftharpoons B^{\ominus}SM^{\oplus} \rightleftharpoons B^{\ominus} - S + M^{\oplus} - S$$

covalență pereche ionică ioni liberi ioni solvatați

I II III IV

În forma extremă covalentă I catalizatorul acționează prin formarea de complex π cu monomerul, prin suprapunerea electronilor π ai monomerului cu orbitalii vacanți *p* sau sp^3 hibridizați ai metalului :

$$B-M + CH_2=CHR \rightleftharpoons B-M\cdots \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHR \end{matrix} \rightarrow BCH_2-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle M}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}}}$$

În acest caz, metalul influențează într-o măsură însemnată întregul proces de polimerizare, atît în etapa de inițiere, cît și în cea de propagare. În cealaltă formă extremă, de ioni liberi solvatați IV, specia catalitică activă este practic exclusiv anionul B^-. **C. pentru p.a.** care acționează prin c e d a r e (t r a n s f e r) d e e l e c t r o n i sînt metale alcaline sau alcalino-pămîntoase. Transferul de electroni la monomer se poate efectua fie direct (a), fie prin intermediul unei alte substanțe (b) :

$$M\cdot + CH_2 = CHR \rightarrow [CH_2\overset{\cdots}{-}CHR]^{\ominus}M^{\oplus} \qquad (a)$$

$$M\cdot + A: \rightleftharpoons A:^{\ominus}M^{\oplus} \xrightarrow{+CH_2=CHR} [CH_2\overset{\cdots}{-}CHR]^{\ominus}M^{\oplus} + A: \qquad (b)$$

Ca exemple de acceptori intermediari de electron se citează, de obicei, naftalina, în sistemul de polimerizare sodiu metalic + + naftalină + stiren, sau eterii în sistemele metal alcalin + + eter + monomer, sau cetonele neenolizabile (cum este benzofenona) în sistemele metal + cetonă + monomer. În toate cazurile de transfer de electron, specia activă primară este un anion radicalic. În sistemul metal + cetonă + monomer, de exemplu, se formează un [cetil metalic intermediar activ, care joacă rolul de cărăuș de electroni de la metal la monomer :

$$Ph-\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}}-Ph + M\cdot \rightleftharpoons [Ph-\underset{\displaystyle O}{\overset{|}{C}}-{}^{\ominus}M^{\oplus} \xrightarrow{+CH_2=CHR}$$

benzofenonă anion radicalic (cetil metalic)

$$\rightarrow Ph-\underset{\displaystyle Ph}{\overset{|}{\dot{C}}}-O-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\overset{|}{\ddot{C}H}}{}^{\ominus}M^{\oplus}$$

anion radicalic

Anionii radicalici formați în toate cazurile de cataliză prin transfer de electroni dimerizează cu formare de dianioni pe care are loc procesul de propagare a catenei :

$$2[CH_2\overset{\cdots}{-}CHR]^{\ominus}M^{\oplus} \rightarrow M^{\oplus}{}^{\ominus}CHR-CH_2-CH_2-CHR^{\ominus}M^{\oplus}$$

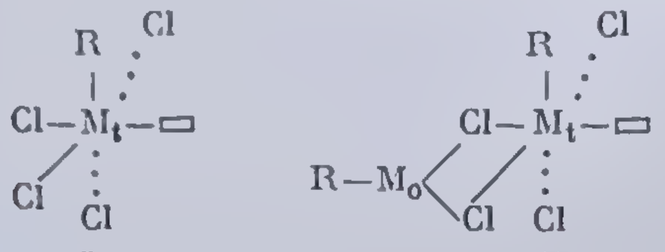
anion radicalic dianion

C. pentru p. *iono-coordinativă.* Sînt substanțe complexe sau capabile să formeze complecși în mediul de polimerizare, conținînd ca principiu activ un metal tranzițional cu orbitali periferici neocupați, capabili să interacționeze cu electronii π ai legăturii nesaturate din molecula de monomer. O asemenea definiție este evident mult simplificată, avînd în vedere că **c. pentru p.i.-c.** se folosesc și în cazul unor monomeri ce polimerizează prin deschidere de cicluri pe locul unor legături σ. Prin natura și structura lor, **c. pentru p.i.-c.** pot să se deosebească foarte mult unii de alții. Caracteristica lor principală comună este însă aceea că acționează, cel mai probabil, ca entități neutre din punct de vedere electric și formează cu monomerul un complex de coordinare intermediar activ care facilitează și controlează modul de adiție a monomerului în procesul de propagare a catenei polimerice, conducînd la obținerea de polimeri stereoregulați. Din această cauză, acești catalizatori sînt grupați de obicei sub denumirea de **c. pentru p.** *stereospecifică,* sau pur și simplu *catalizatori stereospecifici.* Trebuie însă avut în vedere că nu toți catalizatorii stereospecifici acționează prin mecanisme iono-coordinative, iar pe de altă parte nu toți polimerii stereoregulați se obțin prin cataliză stereospecifică. Cei mai importanți catalizatori care acționează prin mecanism iono-coordinativ sau se presupune că acționează printr-un astfel de mecanism și care conduc în orice caz la formarea de polimeri stereoregulați sînt catalizatorii Ziegler-Natta, catalizatorii oxi-metalici, catalizatorii alfinici și complecșii π-alilici ai metalelor de tranziție.

Catalizatori Ziegler Natta. Sînt combinații complexe formate prin interacția dintre un compus al unui metal de tranziție din grupele IV—VIII și un compus organic, anorganic sau organo-anorganic al unui metal din grupele I—IV, care manifestă o activitate deosebită în polimerizarea stereospecifică prin mecanism aniono-coordinativ a monoolefinelor, diolefinelor și a altor monomeri. Descoperiți de K. Ziegler la începutul anilor '50 și dezvoltați apoi cu contribuția masivă a lui G. Natta, acești catalizatori au luat o amploare deosebită mai ales în domeniul polimerizării mono- și diolefinelor. La baza lor stau următoarele două sisteme : (1) $TiCl_4$ + + $Al(C_2H_5)_3$ — primul sistem Ziegler, remarcabil în polimerizarea liniară a etenei la presiune joasă și (2) $TiCl_3$ + + $AlCl(C_2H_5)_2$ — sistem elaborat de Natta pentru polimerizarea stereospecifică (izotactică) a propenei. Ulterior, din aceste două sisteme s-a dezvoltat o amplă paletă de catalizatori, toți bazați pe metale tranziționale. Unii dintre aceștia sînt considerabili diferiți de sistemele clasice descoperite de Ziegler și Natta. Principala componentă a unui **c. Z.-N.** este compusul de metal tranzițional. Cîțiva dintre acești compuși folosiți la polimerizarea stereospecifică a α-olefinelor sînt : $TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiBr_3$, $TiCl_3$, VCl_4, $VOCl_3$, $ZrCl_4$, $ZrCl_3$, $CrCl_3$, $MoCl_5$, WCl_6, CuCl, AgCl, $LaCl_3$, CeO_2. Dintre aceștia, cea mai largă utilizare o au derivații de Ti, cu deosebire $TiCl_3$. În mare măsură, activitatea acesteia se datorează structurii sale cristaline. Trei forme cristaline, α, γ și δ, au structură similară, în care ionii de clor sînt dispuși hexagonal sau cubic în straturi paralele, iar cei de titan — între straturile de clor. O asemenea structură conferă triclorurii de titan o stereoselectivitate remarcabilă în polimerizarea propenei. A patra formă cristalină a acestui compus, forma β, constă din triade de macromolecule liniare de triclorură de titan, care manifestă în polimerizarea propenei o stereospecificitate redusă. În afara derivaților anorganici de metale tranziționale, la obținerea **c.Z.-N.** se mai pot folosi și derivați organici sau mixți. Cei mai uzuali sînt derivații ciclopentadienilici ai titanului, de exemplu diclorura de diciclopentadieniltitan

Cp_2TiCl_2, precum și ortotitanații $Ti(OR)_4$. A doua componentă importantă a catalizatorului Ziegler-Natta este compusul organometalic. Ca activitate și selectivitate s-au impus, practic fără concurență, compușii de aluminiu, mai ales trietilaluminiul $Al(C_2H_5)_3$ și monoclorura de dietilaluminiu $AlCl(C_2H_5)_2$.

Printre alți derivați organometalici folosiți în acest domeniu mai pot fi citați : $Li(C_6H_5)$, $Be(C_2H_5)_2$, $Zn(C_2H_5)_2$, $(C_2H_5)MgBr$, $Mg(C_2H_5)_2$, $Sn(C_4H_9)_4$, $Pb(C_2H_5)_4$ etc. În general, toți acești compuși se remarcă prin proprietatea de reducători și agenți de alchilare (arilare), foarte importantă pentru formarea centrilor catalitici activi în sistemele Ziegler-Natta. Prin interacția compusului de metal tranzițional cu derivatul organometalic are loc reducerea și/sau alchilarea primului, cu formarea unui complex de coordinare conținînd ca principiu activ o legătură metal tranzițional—carbon. Complexul poate avea una din următoarele două structuri de principiu :



I II

unde M_t — metal tranzițional, M_0 — metalul din compusul organometalic, R — radical organic, ▭ —vacanță de coordinare la M_t. Prin coordinarea monomerului cu legătura sa nesaturată, pe locul vacanței se reduce considerabil energia de disociere a legăturii polarizate M_t — C din ansamblul M_t—R, astfel încît devine posibilă inserția moleculei polarizate de monomer pe locul acestei legături (pentru mecanismul de polimerizare v. *Polimerizare*). Activitatea și stereoselectivitatea **c.Z.-N.** poate fi influențată prin adăugarea de substanțe donoare de electroni — baze Lewis, cum ar fi eteri, esteri, amine, amide. Rolul donorilor de electroni constă în : 1) stabilizarea stării de valență active a M ; 2) creșterea numărului centrilor activi specifici ; 3) dezactivarea (blocarea) centrilor activi nespecifici. Pe de altă parte, **c.Z.-N.** astfel modificați pot polimeriza monomeri cunoscuți ca sensibili doar la inițiere radicalică, precum clorura de vinil, acrilonitrilul, metacrilatul de metil. Aceștia pot fi polimerizați cu $TiCl_3—AlR_3—(C_2H_5)_3N$, $TiCl_4—AlR_3—CH_3CN$, respectiv $VOCl_3—AlR_3$ — tetrahidrofuran. În cadrul activității de perfecționare a **c.Z.-N.** a fost pusă la punct o nouă generație de catalizatori de polimerizare stereospecifică, cu o activitate cu 2—3 ordine de mărime mai ridicată. Acești catalizatori. denumiți uzual *catalizatori superactivi*, actuali deocamdată doar pentru polimerizarea etenei și propenei, nu se deosebesc în principiu de **c.Z.-N.** clasici.

C.s. se pot grupa în două categorii : 1) **c.s.** depuși pe suport și 2) **c.s.** fără suport. **C.s.** depuși pe suport, care au căpătat o largă utilizare industrială, se prepară prin depunerea unui derivat de metal tranzițional pe un suport organic sau, mai ales, anorganic, cu structură adecvată. O activitate deosebit de ridicată au catalizatorii obținuți prin depunerea $TiCl_4$ pe $MgCl_2$. În polimerizarea etenei, acești catalizatori complexați cu trialchilaluminiu pot produce pînă la cîteva sute de kilograme de polimeri raportat la gramul de catalizator (exclusiv complexul organometalic), față de numai cîteva kilograme de polimer pe un **c. Z.-N.** clasic.

Catalizatori oximetalici. Sînt produși obținuți prin depunerea oxizilor unor metale tranziționale grele pe un suport anorganic, cu suprafață specifică mare, activi în polimerizarea etenei și a altor olefine, precum și a diolefinelor. Cîțiva dintre oxizii cu proprietăți catalitice sînt : TiO_2, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5, CrO_2, Cr_2O_3, MoO_3, WO_3, NiO, CoO. De departe cei mai importanți dintre aceștia sînt CrO_3 și MoO_3. Ca suporți se folosesc de asemenea unii oxizi metalici ca ZnO, Al_2O_3, SiO_2 sau, mai ales, aluminosilicații, precum și, într-o măsură mai mică, cărbune activat. **C.o.** se remarcă în mod deosebit în polimerizarea etenei, conducînd la obținerea polietenelor cu cel mai înalt grad de liniaritate și, în consecință, cea mai mare densitate (v. *Polietilenă*). Activitatea acestor catalizatori poate fi îmbunătățită simțitor cu ajutorul unor adaosuri, cum sînt : AlR_3, Li, Na, Mg, Ca, NaH, CaH_2, $LiBH_4$, $LiAlH_4$, oxizii unor metale, în primul rînd tranziționale. *Catalizatorii oxicromici* se obțin prin impregnarea suportului condiționat în mod adecvat, de exemplu a aluminosilicatului cu soluție apoasă de anhidridă cromică CrO_3 sau azotat de crom $Cr(NO_3)_3.9\ H_2O$, urmată de calcinare în aer uscat, apoi în atmosferă inertă. Pentru mărirea activității, se adaugă cantități determinate de promotor, de pildă ZnO, SrO, Mn_2O_3 sau altele. Conținutul optim de crom în catalizator este de 2—3 %.

Majoritatea cromului într-un catalizator activ se găsește în starea de valență maximă Cr(VI), stabilizată de către suport. Dacă cromul se reduce la Cr(III), activitatea catalitică dispare. Un anumit rol, neelucidat încă, se pare că revine cromului în stare de valență Cr(V). Se presupune că și în cazul acestor catalizatori principiul activ este o legătură metal-carbon care se formează fie din capul locului, cînd se folosește un activator organometalic (de exemplu AlR_3), fie la contactul cu monomerul. Stereospecificitatea acestor catalizatori în polimerizarea propenei sau a α-olefinelor superioare este însă nesatisfăcătoare.

Catalizatorii oxicromici sînt cunoscuți sub denumirea de *catalizatori Phillips*, după numele firmei Phillips Petroleum care i-a elaborat.

Catalizatori pe bază de molibden se prepară prin impregnarea suportului, cel mai adesea alumină, cu soluție de compus de Mo, de exemplu molibdat de amoniu, urmată de calcinarea în aer și reducere cu H_2 sau alt reducător. Ca activatori se folosesc de obicei hidruri metalice. Și în acest caz, starea activă a molibdenului este Mo(V), stare în general labilă, dar stabilizată prin interacția cu suportul.

Catalizatori alfinici. Sînt **c. pentru p.** stereospecifică formați din trei componente : un alcoolat de sodiu (de regulă din alcool secundar), un compus alchilic, alchenilic sau alchinic de sodiu și un compus anorganic (de regulă o halogenură alcalină). Ei au fost obținuți pentru prima oară de A. A. Morton (1947) în încercările sale de polimerizare a butadienei cu compuși natriuorganici și au primit denumirea de la termenii alcool și olefină, substanțe de bază în prepararea lor. Într-o variantă de bază **c.a.** se obțin din clorură de amil, sodiu, izopropanol și propenă, luate în astfel de proporții, încît să se asigure complexul de reacții :

$$C_5H_{11}Cl + 2\ Na \rightarrow C_5H_{11}Na \cdot NaCl$$

$$C_5H_{11}Na \cdot NaCl + (CH_3)_2CHOH \rightarrow (CH_3)_2CHONa \cdot NaCl + C_5H_{12}$$

$$C_5H_{11}Na \cdot NaCl + CH_2{=}CHCH_3 \rightarrow CH_3{=}CHCH_2Na \cdot NaCl + C_5H_{12}$$

În acest caz, sistemul catalitic este format din izopropilat de sodiu și alilsodiu depuse pe NaCl solidă. Este important ca NaCl să se formeze printr-un astfel de complex de reacții care să asigure gradul de dispersie necesar rolului său de suport complexant. Simpla amestecare a celor trei componente preformate nu conferă activitate catalitică sistemului. Na poate fi înlocuit cu alt metal alcalin, dar nu în toate componentele deodată, ci numai în alcoolat sau în sarea anorganică. NaCl poate fi înlocuită cu altă halogenură alcalină, cu condiția ca distanța interatomică a acesteia l să fie $0{,}275 \leqslant l \leqslant 0{,}372$ măsurată în nm. Corespunzător, cîteva asemenea substanțe formează următorul șir de activitate catalitică :

$KCl < NaBr < KBr < NaCl$. Echivalente sau chiar mai bune decît halogenurile sînt NaSCN, KSCN, NaCN, KCN, K_2CO_3. **C.a.** sînt activi la polimerizarea hidrocarburilor dienice și a derivaților vinilici.

Bibl.: Lenz, R. W., *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Interscience Publishers, New York, 1967; Keii, T., *Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization*, Kodansha, Tokyo, 1972; Simionescu, C., Feldman, D., *Tratat de chimia compușilor macromoleculari*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974.

CATALIZATORI PENTRU REFORMAREA BENZINEI, catalizatori bifuncționali constituiți din metale depuse pe un suport acid, care catalizează reacții de hidrogenare—dehidrogenare și de izomerizare. Reformarea catalitică prin care se realizează creșterea cifrei octanice a benzinelor de distilare primară sau obținerea de hidrocarburi aromatice este un proces catalitic complex, în care au loc reacții de izomerizare a *n*-alcanilor și metil-cicloalcanilor, reacții de ciclizare a alcanilor și reacții de dehidrogenare a naftenelor și dehidrociclizare a alcanilor la hidrocarburi aromatice. Au loc de asemenea procese de hidrocracare, hidrodezalchilare și disproporționare. Rezultatul global al acestor procese este creșterea proporției de izoalcani și hidrocarburi aromatice. La început au fost utilizați catalizatori pe bază de molibden depus pe alumină. Ulterior, firma U.O.P. a dezvoltat catalizatori de platformare, constituiți din 0,3—0,8 % Pt depusă pe γ-alumină tratată cu HCl. Catalizatorul a fost perfecționat în continuare prin utilizarea ca suport a η-aluminei și prin creșterea purității suportului. Acești catalizatori lucrează la presiuni ridicate de pînă la 50 atm și temperaturi de 450—520°C și, în funcție de severitatea procesului și de proprietățile catalizatorilor, se obțin benzine cu cifră octanică de 90—100, cu randamente de 70—85 %. În 1967 Firma Chevron a realizat catalizatorul bimetalic $Pt—Re/Al_2O_3$, iar în 1975 Exxon elaborează catalizatorul $Pt—Ir/Al_2O_3$. Catalizatorii bimetalici se bazează pe conceptul de „cluster bimetalic" (v. și *Clusteri*) și constă din două metale diferite depuse pe același suport, în stare de înaltă dispersie. Clusterul de Pt—Ir poate fi preparat prin coimpregnarea suportului cu soluția care conține un amestec de acid cloroplatinic și cloroiridic, urmată de uscare și calcinare în condiții blinde, la temperaturi de 250—300°C, urmată de reducere în curent de hidrogen, la 300—500°C. Dispersia metalelor este mai bună pe alumină decît pe silice. Se obțin clusteri cu dimensiuni mai mici de 10 A, constînd exclusiv din atomi de suprafață. În cazul sistemului Pt—Re formarea clusterului este condiționată în mai mare măsură de condițiile de preparare. **C. pentru r.b.** bimetalici, fiind mai puțin sensibili la dezactivarea prin depunerea de cocs, pot fi exploatați la temperaturi mai ridicate și presiuni mici de 10—15 atm, ceea ce conduce la creșterea randamentului în benzină reformată și la obținerea de benzină cu cifră octanică-cercetare neadditivată de 100—104. Cum rezultă din figură, stabilitatea catalizatorilor crește în ordinea Pt, Pt—Re, Pt—Ir. Condițiile de reacție sînt astfel alese încît să se obțină la 14,3 atm o cifră octanică-cercetare pentru benzina neadditivată de 100, la viteze spațiale gravimetrice de 3 g benzină/g catalizator·h.

C. pentru r.b. se utilizează în general sub formă de extrudate cu diametrul de 1,5 mm și lungimea de 2,5 mm; densitatea în vrac este de 0,45—0,60 g/cm³ și suprafața specifică în jurul a 200 m²/g. Conținutul de metale și halogeni în catalizator sînt critice pentru performanțele lor. De exemplu, vitezele reacțiilor de izomerizare catalizate de componenta acidă a catalizatorului cresc pînă la un conținut de 0,8% halogen, după care se plafonează. Conținutul de metale nobile în catalizator este determinat atît de viteza reacțiilor care le catalizează, cît și de considerente economice. Cu toate că vitezele reacțiilor de aromatizare se plafonează la concentrații de Pt mai mari de 0,1 %, un conținut mic de metal determină creșterea sensibilității sale la acțiunea otrăvurilor. Catalizatorii industriali conțin între 0,35 și 0,6 % metale nobile.

C. pentru r.b. își modifică activitatea și selectivitatea în timp, datorită depunerilor de cocs și pierderilor de halogen,

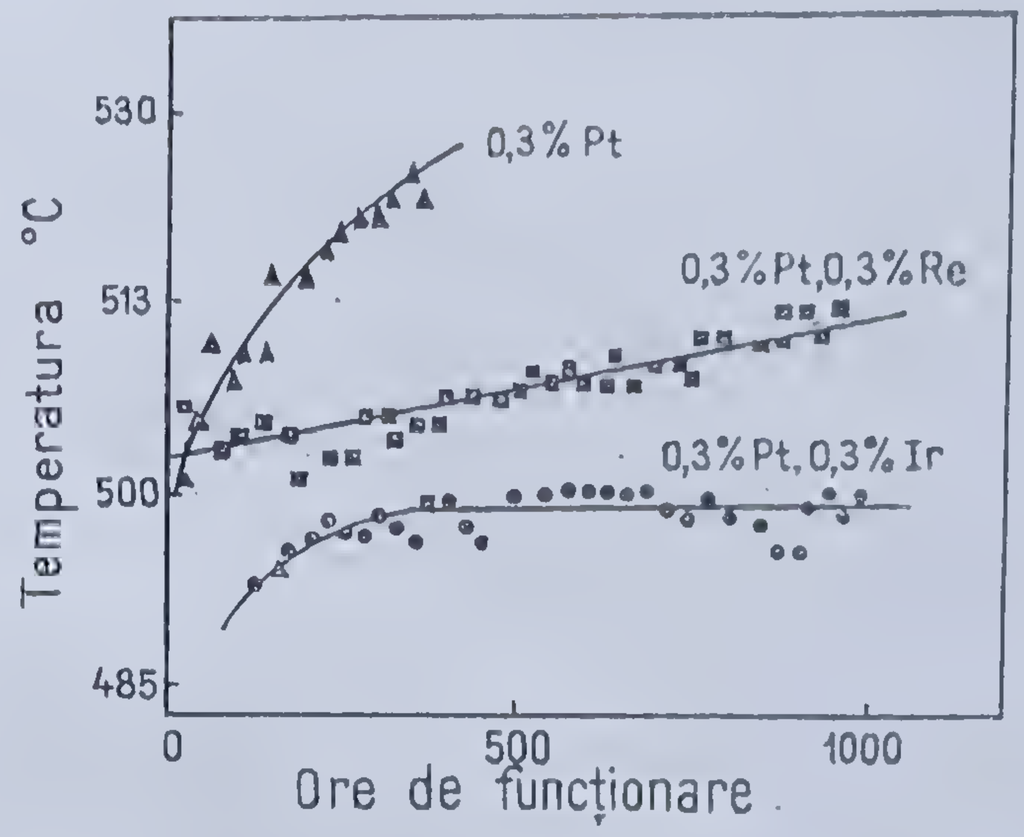


Fig. 1. Stabilitatea catalizatorilor bimetalici, comparativ cu catalizatorul monometalic.

care constituie componenta sa acidă principală. Compensarea acestei dezactivări se face prin efectuarea procesului în prezență de hidrogen și prin creșterea treptată a temperaturii în reactor, iar în unele procese prin injectarea continuă de derivați halogenați (v. și *Reformare catalitică*). După un ciclu care variază de la 1 la 4 luni, în funcție de tipul de catalizator și de condițiile de exploatare, se face o regenerare a catalizatorilor în condiții riguros controlate, pentru a preveni dezactivarea ireversibilă, ca urmare a aglomerării cristalelor de Pt. În general, regenerarea se face la 380—420°C, în curent de azot, în care se injectează maximum 2% oxigen, și un derivat halogenat în proporție de sute de părți pe milion. Există procedee în care regenerarea catalizatorului se face în flux continuu. Exploatarea rațională a **c. pentru r.b.** asigură o viață de 2—3 ani, deci un număr de 10—15 cicluri reacție — regenerare, după care catalizatorul se reface prin dizolvarea metalelor active și depunerea lor pe suport proaspăt. În aceste operații pierderile de metale nobile nu trebuie să depășească 2—5 %. Compușii cu sulf și apă constituie otrăvuri pentru catalizatorii pe bză de Pt, din această cauză conținutul acestor substanțe în materia primă este limitat la maximum 2—10 ppm, în funcție de tipul de catalizator. **C. pentru r.b.** sînt utilizați într-un tren de 3—4 reactoare legate în serie, cu încălziri intermediare, pentru a compensa endotermicitatea procesului global de reformare. Procesul poate fi optimizat prin utilizarea de catalizatori cu proprietăți diferite în fiecare reactor. Datele recente arată că selectivitatea **c. pentru r.b.** poate fi mărită prin utilizarea de catalizatori multimetalici în a căror compoziție, alături de metalele nobile menționate, pot să intre W, Pb, Sn și alte elemente. Poate fi de asemenea exploatată aciditatea intrinsecă ridicată a suporților zeolitici.

Principalele tipuri de catalizatori pentru reformarea benzinei utilizaţi industrial

Producător	Tip de catalizator	Compoziţie chimică	Caracteristici de bază	Condiţii de operare. Performanţe
1	2	3	4	5
Cyanamid	CK-300 CK-306	Pt : 0,3—0,6 % gr. Cl : 0,6 % gr. Suport alumină	Cilindri cu diametrul de 1,2 mm şi lungimea 4 mm. Densitatea în vrac: 0,67 g/cm³. Suprafaţa specifică : 180 m²/g. Volum de pori : 0,5 cm³/g.	Reformarea benzinei DA. Izomerizarea xilenilor
Houdry	182 CP	A B Pt : 0,5—1 % gr Suport alumină	Cilindri cu diametrul 6 mm şi lungimea 6—9 mm. Densitatea în vrac : 0,75—0,78 g/cm³. Suprafaţa specifică : 225 m²/g.	—
Houdry	TYPE 3 G 3 K 3 L	Pt : 0,3—0,75 % gr. Suport : alumină	Cilindri cu diametrul 2,4 mm. Densitate în vrac : 0,85 g/cm³. Suprafaţă specifică : 225 m²/g	Se utilizează la reformarea benzinei DA atit pentru producţia de carburanţi cit şi pentru aromate
Engelhard	E — 301 E — 302	Pt : 0,6 % gr. 0,35 % gr. Suport : alumină	Cilindri cu diametrul de 1,5 mm. Lungimea : 4,5 mm. Densitatea în vrac : 0,67 g/cm²	Reformarea benzinei DA
Pro Catalyse	RG — 101	Pt : 0,6 % gr. F : 0,4 % gr. Cl : 0,5 % gr. Suport : alumină	Bile cu diametrul de 1,25—2,5 mm. Densitatea în vrac : 0,75 g/cm³. Suprafaţa specifică : 320 m²/g. Volum de pori : 0,52 cm³/g	Reformarea benzinei DA în scopul creşterii cifrei octanice şi a producţiei de aromate.
	RG — 402 RG — 404	Pt : 0,6 % gr. Suport : alumină de mare puritate	Extrudate cu diametrul de 1,2—2,2 mm. Densitatea în vrac : 0,6 g/cm³. Suprafaţă specifică : 200 m²/g. Volum de pori : 0,6 cm³/g.	Producţia de aromate la temperaturi de 480—530°C
	RG — 422 RG — 432 RG — 442	Pt : promotată Suport : alumină	Extrudate cu diametrul de 1,2 mm	Producţia de benzină, carburanţi şi hidrocarburi aromatice :
Union carbide Co.	SK — 200 (pe bază de sită moleculară Y schimbată ionic cu calciu)	SiO_2 : 65,6 % gr. Al_2O_3 : 22,3 % gr. Na_2O : 1,8 % gr. CaO : 10,3 % gr. Pt : 0,5 % gr.	Tablete cu diametrul 4 mm şi lungimea de 4 mm. Densitatea în vrac : 0,65 g/cm³. Suprafaţă specifică : peste 500 m²/g	—
U O P	R — 7, R—8 R—9, R—11, R—15	Pe bază de Pt	Reformarea naftei brute la presiune mare. COR mică. Reformarea naftei hidrotratate, la presiune mare. COR medie. Randamente crescute în C_3/C_4.	
	R—16/18/20	Pe bază de Pt promotată	Reformarea naftei hidrotratate, la presiune medie. COR mare.	
	R—30	Pe bază de Pt promotată	Reformarea continuă a naftei hidrotratate la presiune mică. COR mare. Randamente mari în aromate şi hidrogen.	
	R—50	Pe bază de Pt promotată	Catalizator de mare performanţă, cu activitate şi stabilitate ridicată. COR mare, la presiuni medii — mici.	

CATALIZATORI PENTRU REFORMAREA (CONVERSIA) METANULUI, specifici reacției de sinteză a hidrogenului și a CO, prin oxidarea parțială a CH_4 (și a altor hidrocarburi), în prezența vaporilor de apă sau a oxigenului. Reacțiile principale ale procesului sînt :

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 ; \Delta H = +198 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2 ; \Delta H = -34 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

Au loc și următoarele reacții secundare :

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2 ; \Delta H = +162 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2 ; \Delta H = +247 \text{ kJ/mol} \quad (4)$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O \quad (5)$$

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2 \quad \Delta H = +75{,}0 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

Rezultă amestecul de gaze : CO, CO_2, H_2, CH_4 (rezidual), în care predomină CO și H_2. Dacă în reacția (2) se introduce aer atunci amestecul de gaze conține și N_2. Gazul reformat este utilizat ca materie primă la fabricarea metanolului, la oxo-sinteză, iar H_2 și N_2 la fabricarea amoniacului (v. *Catalizatori pentru sinteza amoniacului*). După îndepărtarea din amestecul de gaze a CO și CO_2 prin : conversia CO la CO_2 → eliminare CO_2 prin absorbție în soluție de K_2CO_3 → metanizarea CO rezidual (v. *Catalizatori pentru metanizare*). Industrial, reformarea CH_4, purificat de compuși cu sulf, decurge în două trepte :

a) reformarea primară cu vapori de apă (reacția (1)) la temperaturi de 650—800°C, presiunea 3—40 atm și b) reformarea secundară, cu oxigen (aer), la temperatura de 800—950°C (reacția (2)). Pentru sinteza metanolului, concentrația de H_2 în gazul reformat este prea mare (reacția (1)). În acest caz se înlocuiesc parțial vaporii de apă cu CO_2 și reacția decurge conform cu ecuația (4). Reacția (1) este puternic endotermă, necesită temperaturi ridicate, constanta de echilibru

$$K_p = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}$$

crește mult cu creșterea temperaturii, pentru intervalul 600—1000°C, K_p are valorile : 0,520—9300. Echilibrul este deplasat spre formarea $CO + H_2$, utilizînd în proces un exces de vapori de H_2O, echivalent în mod curent cu raportul H_2O/C (mol/C_{atom}) = 3,5—4,0. Valoarea strictă a acestui raport este determinată de activitatea catalizatorului. Pentru catalizatori foarte activi, raportul H_2O/C poate să scadă la 2,5—3. În aceste condiții se realizează importante economii de energie. Excesul de H_2O (vapori) are și rolul de a reduce depunerea carbonului pe granulele de catalizator (reacția (6)). Mecanismul procesului se explică după unii autori prin intermediul carbonei adsorbită pe centrii activi (mecanism A), după alți autori se consideră că în prima etapă se formează carbonul activ adsorbit (mecanismul *B*) ;

Mecanism A

(a) $CH_4 + * \rightarrow [CH_2 - *]_{ads} + H_2$

(b) $[CH_2 - *]_{ads} + H_2O \rightarrow [CO - *]_{ads} + 2H_2$

(c) $[CO - *]_{ads} \rightarrow * + CO$

Mecanism B

(a′) $CH_4 + * \rightarrow [CH_2 - *]_{ads} + H_2$

(b′) $[CH_2 - *] \rightarrow [C - *]_{ads} + H_2$

(c′) $[C - *] + H_2O \rightarrow CO + H_2$

(* = centru activ de pe suprafața catalizatorului.)

Chemosorbția și activarea CH_4 este etapa determinantă a vitezei de reacție. Compoziția aproximativă, în procente de volum, a gazelor după reformarea primară : H_2 = 73—74 % ; CO = 15—16 % ; CO_2 = 4,0 %, CH_4 netransformat = = 6,5—7 %. După reformarea secundară, produsul gazos rezultat, în ipoteza că se utilizează la fabricarea NH_3, are compoziția : H_2 = 56—57 %, CO = 14—15 %, N_2 = 22—22,5 %, CO_2 = 6—7 %, CH_4 netransformat = 0,3—0,4 %. După conversia CO la CO_2, la temperatură înaltă și la temperatură joasă (v. *Catalizator pentru conversia CO*), după eliminarea CO_2 și metanizarea CO rezidual, gazul pentru sinteza NH_3 are compoziția : H_2 = 74,5—75,5 %, N_2 = 24,5—22,5 %, CH_4 rezidual = 0,7—0,9 %, CO + CO_2 = 1—5 ppm. Reacția de conversie a hidrocarburilor în prezența catalizatorilor Fe, Co, Ni, cu sau fără vapori de apă, se cunoaște din 1924 (Neumann și Jacob) și a fost amplu studiată în perioada 1930—1964 (BASF, I.C.I., H. Topsoe, J. R. Nielsen). Prima fabrică de NH_3 care a utilizat hidrogenul rezultat prin reformarea catalitică a CH_4 cu vapori de apă a intrat în funcție la Uzinele Chimice Tîrnăveni în 1933 (2 t NH_3/zi). Procedeul s-a dezvoltat foarte mult, astfel că, în 1982, peste 80 % din producția mondială de NH_3 se bazează pe reformarea hidrocarburilor. În instalațiile moderne de reformare a CH_4 s-au impus catalizatori pe bază de NiO redus la Ni fin dispersat, cu compoziția 5—20 % Ni pe suport de : aluminosilicați de calciu (material refractar), α-Al_2O_3, spinel $MgAl_2O_4$ sau spinel cu exces de oxid de magneziu 2 $MgO.Al_2O_3$, Al_2O_3 cu liant caolin și MgO. Activitatea și viața catalizatorului este condiționată de concentrația Ni redus activ de pe suprafață, care este dependentă de puritatea CH_4 sau a altor hidrocarburi (materia primă) ; compușii cu sulf micșorează concentrația Ni activ, cu formarea combinațiilor cu legături Ni—S, sau cu formarea $NiAl_2O_4$ în timpul tratamentului termic, care este greu reductibil, sau prin sinterizarea suportului. Valoarea raportului H_2O/C poate să scadă de la 3.5—4 la 2,5—3, în prezența catalizatorului de Ni promotat cu La_2O_3 (2—3 %). În acest caz se realizează importante economii de energie.

Tabelul 1

Catalizatori pentru reformarea primară și secundară (conversia) metanului

Producător	Tipul catalizatorului	Compoziția chimică	Caracteristici de bază	Condiții de operare Performanțe
BASF	41—25	Ni = 5—15 % Suport : Al_2O_3+MgO	*ABD* = 1,2 g/cm³ Inele cilindrice	Temperatura 600—1000°C CH_4 rezidual 0,3—0,5 %
Girdler	56—B	Ni = 20—25 % Suport refractar	Cilindri Inele	Temperatura 600—1000°C Presiunea 1—25 atm CH_4 rezidual 0,4—0,5 %
H. Topsoe	R—67 RKS—1	NiO = 15 % Suport $MgAlO_4$	*ABD* = 0,8—1,0 Inele cilindrice	Temperatura 600—900°C Presiunea 17—40 atm CH_4 rezidual 0,2—0,4 %
Combinatul Chimic Craiova	NC—2, NC—25 NC—3	NiO = 5—14 % Suport refractar, α-Al_2O_3	*ABD* = 0,9—1,1 Inele cilindrice	Temperatura 550—1000°C Presiunea 5—40 atm CH_4 rezidual 0,2—0,4 %
Kataleo Corporation	22—6 (35) 54—1	NiO = 4—14 % Suport refractar	*ABD* = 1,0—1,1 S_p = 50—60 m²/g V_p = 0,2—0,3 cm³/g	Temperatura 640—1000°C Presiunea 5—35 atm CH_4 rezidual 0,3—0,5 %

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA ACETALDEHIDEI, specifici adiției a 1 mol H_2O la tripla legătură a acetilenei sau a oxidării etenei. Reacția de hidratare a acetilenei a fost descoperită de Kucerov în 1884 și se produce în sistem gaz-lichid, în prezența catalizatorilor de Hg (bisulfatul mercuric), conform cu reacția:

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgO} CH_3CHO; \quad \Delta H = -148\ kJ/mol$$

Temperatura de reacție este de 90—98°C. Randamentul per pass este de 50—60%. În timpul reacției acetaldehida formată reduce Hg^{2+} la Hg^{+} și Hg. Soluția catalitică își pierde treptat activitatea. Pentru a reduce această dezactivare se introduce în soluția apoasă și un oxidant, o sare ferică (sulfat feric), care reoxidează Hg. Compoziția soluției catalitice apoase este de obicei următoarea: Hg=0,4—0,5 g/l; H_2SO_4 = 200 g/l; Fe=40 g/l. La 1 tonă de aldehidă se consumă 0,08—0,1 kg Hg. Sinteza acetaldehidei se poate realiza și după procedeul Schmidt-Wacker, prin înlocuirea materiei prime acetilena cu etena, care se oxidează în prezența catalizatorilor $PdCl_2$ + + $CuCl_2$, în soluție apoasă, după schema de reacție:

1) reacția de carbonilare, cu reducerea $PdCl_2$ la Pd metalic și cu formarea acetaldehidei:

$$CH_2 = CH_2 + PdCl_2 + H_2 \rightarrow CH_3\,CHO + Pd + 2\,HCl$$

2) reacția de oxidare metalică cu regenerarea catalizatorului:

$$Pd + 2HCl + 1/2O_2 \rightarrow PdCl_2 + H_2O$$

3) reacția (2) este catalizată de $CuCl_2$; agentul de transfer este oxigen:

$$2\,CuCl_2 + Pd \rightarrow 2\,CuCl + PdCl_2$$

$$2\,CuCl_2 + 2\,HCl + 1/2\,O_2 \rightarrow 2\,CuCl_2 + H_2O$$

Toate reacțiile au loc cu viteză mare și sînt deosebit de selective, obținîndu-se un randament de 99% acetaldehidă per etenă. Reactorul este alimentat cu etenă și oxigen sau aer, cataliza se petrece la interfața gaz-lichid, prin intermediul complexului γ specific alchenelor, complexate cu metale de tranziție. Cinetica procesului este determinată de etapele de formare și de hidroliză ale complexului intermediar: alchenă-Pd:

$$CH_2 = CH_2 + PdCl_2 \rightleftharpoons C_2H_4 \cdot PdCl_2;$$

$$C_2H_4 \cdot PdCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3\,CHO + Pd + 2\,HCl$$

Industrial procesul se realizează într-o treaptă sau în două trepte. În prima treaptă, cu un reactor, se produce Pd metalic și acetaldehidă, cît și reoxidarea Pd. În sistemul cu două reactoare aceste stadii se produc separat.

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA ACETATULUI DE VINIL, săruri de zinc sau cadmiu depuse pe suporți activi, cu suprafață specifică mare, care catalizează selectiv reacția de adiție a acidului acetic la acetilenă. Inițial reacția a fost realizată în fază lichidă, la 70—80°C, în prezență de catalizatori omogeni, pe bază de săruri de mercur, mai ales sulfați sau fosfați, încă din 1912 (Brevet german no. 271381). Adaosurile de fluorură de bor măresc activitatea acestui sistem catalitic. Catalizatorul nu a fost industrializat datorită selectivității nesatisfăcătoare în acetat de vinil, produsul majoritar obținut fiind diacetatul de etiliden. Utilizarea industrială a c. pentru s.a.v. omogeni a fost realizată abia după 1960, însă în reacția dintre etenă și acidul acetic, catalizată în fază omogenă, lichidă, de amestecul clorură de Pd — acetat alcalin (Moiseev, 1960). Pentru regenerarea continuă a catalizatorului, în mediul de reacție se introduce și un cuplu redox, care poate să fie clorură cuprică — clorură cuproasă. La 4 atm și temperaturi de 50—120°C, transformarea etenei în acetat de vinil este de peste 97%. Utilizarea catalizatorilor heterogeni în procedeul bazat pe etenă, cum sînt Pd depus pe bentonită sau Pt—Cu/suport, nu s-au aplicat în producție, deși randamentele față de etenă anunțate inițial depășeau 95%. Primul c. pentru s.a.v. utilizat industrial, încă din 1929, a fost acetatul de zinc depus pe suporți activi, mai ales cărbune activ. Acetatul de cadmiu are proprietăți catalitice similare dar este mai scump iar sărurile de cadmiu sînt deosebit de toxice. Ca substanțe active au mai fost încercate clorura de zinc, cloruri sau acetați de Hg, Mg, Ba, Cu, Ag, fosfați de Hg, Ag, Zn, silicați de Zn sau Cd, săruri de Zn ale acizilor dicarboxilici iar ca suporți piatra ponce, alumina, silicea, cu suprafață specifică mare, deoarece în această reacție s-a găsit că activitatea catalizatorului este proporțională cu suprafața specifică (Yamada, 1959). Catalizatorul pe bază de acetat de zinc impregnat pe cărbune activ a fost singurul care s-a impus pînă în prezent în aplicațiile industriale, datorită prețului său de cost redus și performanțelor sale superioare. Prepararea catalizatorului se face ușor, prin simpla impregnare a cărbunelui activ cu o soluție de acetat de Zn, în acid acetic. După epuizare, suportul de cărbune activ și sarea de zinc pot fi recuperate și reutilizate. În ultimii ani au fost fabricați catalizatori pe bază de acetat de zinc cu promotori, cu toate că rolul evident de promotor al aluminiului a fost semnalat încă cu mulți ani în urmă (Gr. Pop, 1963). Catalizatorul este utilizat în strat fix, în reactoare tubulare, încălzite cu ulei, la temperaturi cuprinse între 155—230°C.

Durata de viață a catalizatorului este de 2—4 luni și pentru menținerea constantă a productivității reactorului temperatura este mărită treptat, de la temperatura inițială, care este o caracteristică a fiecărui tip de catalizator, pînă la maximum 220—230°C, cînd produsele secundare din gazele de reacție depășesc limitele economic acceptabile. Cauzele dezactivării catalizatorului nu sînt pe deplin elucidate, se pare însă că este vorba de descompunerea parțială a acetatului de zinc activ, în forme mai puțin active, pînă la ZnO. Viteza de descompunere este foarte mică, sub 170°C, din această cauză unul din obiectivele de bază ale cercetărilor care vizează perfecționarea c. pentru s.a.v. este reducerea temperaturii lor inițială de lucru.

Principalele tipuri de catalizatori pentru sinteza acetatului de vinil utilizați industrial

Producător	Tip de catalizator	Compoziție chimică	Caracteristici de bază	Condiții de operare Performanțe
1	2	3	4	5
VEB-Chemische Wercke Buna	VA-Kontakt	Zn: min. 6% sare de zinc impregnată pe cărbune activ	Extrudate cu diametrul 3—5 mm. Densitate în vrac: 0,6—0,8 g/cm³.	—
C.C.I.	C-76-1	Acetat de Zn impregnat pe cărbune activ	Granule 4×10 meshi.	—

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5
Davison	Zinc CODE 183	11% acetat de zinc impregnat pe cărbune activ	Granule 4×10 meshi.	—
CIECH Nitroplast Warszawa	Zinc CAT ZO	Min. 26% acetat de zinc impregnat pe cărbune activ.	Granule. Densitate în vrac: 0,4—0,6 g/cm³.	—
C.C. Craiova	ZAV-1	Acetat de zinc, min. 15% ZnO depus pe cărbune activ.	Granule. Densitate în vrac: 0,6—0,8 g/cm³. Suprafaţa specifică: min. 700 m²/g.	Temperatura: 165—220°C
Harshaw	ZN-0803 G.4—10	Acetat de zinc, min. 10% zinc impregnat pe cărbune activ.	Granule. Densitate în vrac: 0,7 g/cm³	Temperatura: 170—210°C
Montedison	MAVC	30% acetat de Zn. Impregnat pe cărbune activ cu adaos de promotor.	Cilindri cu diametrul 3,8 mm şi lungimea 5,5 mm. Densitate în vrac: 0,47—0,49 g/cm³. Suprafaţă specifică: 250 m²/g. Volum de pori: 0,8 cm³/g.	Temperatura: 155—220°C Presiunea: 1,0—1,5 atm Durata de viaţă: 4 luni Viteza spaţială: min. 230 h^{-1}.
	MAVP	30% acetat de zinc cu adaos de promotor. Suport: cărbune activ.	Pastile cu dimensiunile de 2—4 mm. Densitate în vrac: 0,74—0,75 t/m³. Porozitatea: 0,31—0,32 cm³/g. Suprafaţă specifică: 60—70 m²/g.	Temperatura: 160—220°C Viteza spaţială: peste 350 h^{-1}. Selectivitate: 93—98%. Durata de utilizare: 400—450 kg acetat de vinil/kg catalizator
Strem Chemicals Inc.	Zinc 30/30	30% acetat de zinc impregnat pe cărbune activ	Granule 4×10 meshi. Suprafaţa specifică 60 m²/g.	—

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA ACROLEINEI ŞI A ACIDULUI ACRILIC, substanţe anorganice care catalizează reacţiile de formare a acidului acrilic într-o treaptă sau în două trepte, prin intermediul acroleinei. Acroleina se obţine prin oxidarea selectivă a propenei, cu aer, în prezenţa vaporilor de apă. Procedeul Shell utilizează drept catalizator oxidul cupros depus pe suporţi inerţi cu suprafaţă specifică mică de tip carborund sau alund. Raportul între Cu^{2+} şi Cu^{+} în compoziţia catalizatorului este determinantă pentru activitatea sa. Selectivitatea catalizatorului pe bază de oxizi de cupru poate fi îmbunătăţită prin adaosuri de oxizi de seleniu. La o conversie de 20% randamentul este de 85%. Se lucrează la 350°C. Procedeul Sohio utilizează un catalizator de molibdat de bismut pe care propena este oxidată cu aer la 320—370°C. Alături de acroleină se formează şi acid acrilic. Acidul acrilic se obţine în cîteva procese similare; în procedeul Distillers propena împreună cu aer şi abur, în raport de 1:5:4, este oxidată pe un catalizator complex în compoziţia căruia intră oxizii de stibiu, staniu şi vanadiu. La conversii la o trecere de 22,5% se obţine 12,5% acid acrilic şi 10% acroleină. Acroleina se separă prin distilare şi este oxidată într-un reactor secundar, pe catalizator de $V_2O_5—MoO_3$, obţinîndu-se cantităţi suplimentare de acid acrilic. Procedeul Sohio utilizează două reactoare în strat fix, la 290—400°C. În primul reactor, pe un catalizator similar cu cel utilizat la amonoliza propenei (v. *Catalizatori pentru sinteza nitrilului acrilic*) propena este oxidată cu aer la acroleină; în reactorul al doilea, peste un catalizator specific, acroleina este oxidată la acid acrilic. Pentru oxidarea acroleinei la acid acrilic se pot utiliza cu rezultate bune catalizatori pe bază de molibdat de cobalt, molibdat de crom, molibdat de bismut, fosfomolibdaţi, amestecuri de Sn—Sb—Mo sau de Cu—V. Substanţa activă se depune pe un suport cu suprafaţă specifică mare, de preferinţă silice. La 300—500°C şi viteze spaţiale de pînă la 3000 h^{-1} se obţin conversii la o trecere de 20—30% şi randamente în acid acrilic de 85%. Cînd oxidarea acroleinei se face în prezenţă de oxid de argint, oxigenul este cedat de catalizator, într-un proces ciclic care cuprinde faza de reacţie şi faza de oxidare a catalizatorului redus. Acidul acrilic se poate obţine şi prin carbonilarea acetilenei, în prezenţa apei (v. şi *Reacţia Reppe*.) Reacţia este catalizată de metale şi compuşi metalici care în prezenţa oxidului de carbon pot forma carbonili. În tabelul următor sînt prezentaţi catalizatorii utilizabili în acest proces; performanţele sînt realizate la următoarele proporţii ale reactanţilor: acetilenă 0,1005 moli, oxid de carbon 0,1030 moli şi apă 0,833 moli. Raportul metal: SiO_2 în catalizator este de 30—50%.

Catalizatori pentru carbonilarea acetilenei la acid acrilic

Catalizator	Temperatura, C°	Presiunea, atm	Transformarea acetilenei	
			Acid acrilic	Acetaldehidă
FeI_2/SiO_2	220	39	4,97	9,25
CoI_2/SiO_2	230	48	3,45	9,25
NiI_2/SiO_2	205	35	8,56	2,71
Naftenat de Fe	220	42	2,35	7,44
Naftenat de Ni	220	40	14,21	6,99
Naftenat de Co	220	42	2,07	6,99

Hidroliza nitrilului acrilic la derivați ai acidului acrilic (amidă, esteri) se face în prezență de catalizatori acizi, mai ales acid sulfuric.

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA ALCHENOXIZILOR, metale nobile depuse pe suporți inerți care catalizează reacțiile de oxidare a olefinelor la alchenoxizi. În cazul etenoxidului, numai Ag a dat rezultate aplicabile industrial. Catalizatorul constă din 3—10% Ag depus pe un suport inert, cu suprafața specifică mai mică de 1 m^2/g. Argintul poate fi utilizat de asemenea sub formă de folii subțiri sau pulbere fin dispersată, pe un suport. Oxizii metalelor alcalino-teroase, mai ales Ba, ca și Au, Fe, Mn sau Cu, sînt promotori pentru catalizatorul de Ag. Modul de preparare a c. pentru s.a. influențează în mare măsură activitatea lor. Impregnarea suportului fasonat cu α-alumină sau carborund se poate face cu soluție de $AgNO_3$ de mare puritate, la 25°C, urmată de uscarea atentă la 110°C, în curent de azot. Alte procedee utilizează precipitarea substanței active cu carbonat de sodiu, în prezența suportului, urmată de spălare și uscare la 108°C și calcinare la 400°C, depunerea Ag prin descompunerea sărurilor lui cu acizi organici sau prin reducere cu agenți reducători. Catalizatorii de Ag sînt utilizați la temperaturi de 200—300°C și presiuni de aprox. 20 atm. Agentul de oxidare este oxigenul din aer, aerul îmbogățit cu oxigen sau oxigenul concentrat. Întrucît reacția de combustie totală a etenei poate fi numai parțial evitată, randamentele în etenoxid sînt de 60—70% mol., conducînd la un consum specific de 1—1,1 t etenă²/t etenoxid. Injecția de produși halogenați în amestecul de reacție mărește selectivitatea catalizatorului. Procesul se conduce în reactoare tubulare cu strat fix sau în reactoare cu strat fluidizat de catalizator. Perfecționări remarcabile ale c. pentru s.a. au fost realizate în ultimii ani prin utilizarea ca substanțe active a clusterilor bimetalici Ag—Au sau Ag—Cu (v. și *Clusteri*) și a catalizatorilor pe bază de enzime. Catalizatorii de Ag nu dau rezultate satisfăcătoare la oxidarea olefinelor superioare. Randamente mai bune se obțin pe aliaje Ag—Au și Au—Ag—Cu. Alchenoxizii superiori se pot obține prin procedeul oxiran, utilizînd catalizatori de WO_3 sau MoO_3 pentru epoxidarea olefinelor cu apă oxigenată, hidroperoxizi organici sau acid peracetic, în fază lichidă (v. și *Catalizatori pentru epoxidarea dublei legături*). Oxidarea directă, cu aer, a propenei a putut fi realizată în fază lichidă, în soluție de benzen, în prezența unor săruri solubile de Co, Cu sau Mn, la 120°C și presiuni de O_2 de 20—40 atm. Prin utilizarea propionatului de Mn și a ftalatului de metil ca solvenți, conversiile propenei la 100—200°C ajung la 30—40%, din care 80% reprezintă propenoxid. α-Butenoxidul se obține cu randamente de 38% prin oxidarea cu aer a butenelor în fază lichidă în prezența sărurilor organice de vanadiu. În procedeul cu clor de fabricare a alchenoxizilor, numai treapta a doua, de dehidroclururare, este catalitică și se realizează în cataliză bazică cu $Ca(OH)_2$, care totodată leagă și ionul Cl^-.

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA ALCOOLILOR BUTILICI, catalizatori utilizați în procesul oxo pentru sinteza directă a alcoolilor butilici sau prin hidrogenarea ulterioară a butiraldehidelor formate, constituiți din carbonili ai unor metale tranziționale din grupa VIII-a, ca atare sau modificați, precum și oxizi, sulfuri, hidruri ai metalelor. Cel mai răspîndit procedeu industrial de sinteză a alcoolilor butilici îl constituie procesul oxo, care utilizează ca materie primă olefine inferioare, CO și H_2, în prezența unor catalizatori pe bază de carbonili de Co sau Rh. Astfel, pentru sinteza alcoolilor *n*- și *izo*butilic se utilizează catalizatorul $HCo(CO)_4$, preparat *in situ* din săruri, săpunuri, sau octacarbonil de cobalt, în soluție sau în suspensie, în condițiile reacției oxo la temperaturi de 100—180°C și 200—350 atm, utilizînd ca materie primă propena, CO și H_2, butiraldehidele obținute fiind în continuare hidrogenate la alcooli corespunzători.

$$CH_3-CH=CH_2 + CO + H_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2CHCHO + CH_3CH_2CH_2CHO \rightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2-CH_2-OH + (CH_3)_2CH-CH_2-OH$$

alcool *n*-butilic (2) — alcool *izo*-butilic

Solvenții considerați drept suport pentru catalizator pot influența compoziția izomerică de hidroformilare. De exemplu, toluenul favorizează creșterea raportului aldehide liniare/ramificate, în timp ce acest raport scade în prezența acetonei

Tabelul 1

Principalele tipuri de catalizatori pentru sinteza alchenoxizilor utilizați industrial

Producător	Tip de catalizator	Compoziție chimică	Caracteristici de bază	Condiții de operare Performanțe
C.D.C.	SILVER SYN DOX	Ag depus pe suport refractar	—	Oxidarea etenei cu aer sau oxigen în reactor cu reciclu
Montedison	—	Ag depus pe suport inert (carborund sau alund)	Sfere cu diametrul 4—6 mm	Oxidarea etenei cu aer
Scientific Design	—	Ag depus pe alund	Sfere cu diametrul 5—10 mm	Oxidarea etenei cu oxigen
Harshaw	AG-0105.E (AG-0107.E)	Ag 8(11%) depus pe alumină topită	Extrudate cu diametrul 3 mm. Densitatea în vrac: 1,36 (1,4) g/cm³. Supr. specifică: 1,5 (0,5) m^2/g. Volum de pori: 0,07(0,01) cm^3/g	Oxidarea etenei cu aer
Shell Chemical CO.	SHELL 809/820	—	—	Oxidarea etenei și a propenei cu O_2

sau a dietileterului. În vederea optimizării raportului *n/i* la aldehide, catalizatorii de cobalt au fost modificați prin înlocuirea grupelor CO cu organofosfine. Firma Shell utilizează tri-*n*-butilfosfine ca modificator, obținînd o selectivitate mai mare de 90% în produși liniari. Catalizatorii modificați cu fosfine sînt activi și în reacțiile de hidrogenare, putîndu-se obține într-o singură etapă alcooli butilici dacă se menține la alimentare raportul H_2 : CO de 2 :1. Cobaltul din c. pentru s.a.b. poate fi înlocuit cu alte metale ca : Rh, Ir, Ru, Os, cel mai activ fiind considerat Rh. Compușii cu Rh prezintă o activitate mai mare în comparație cu cei de Co. Catalizatorii pe bază de carbonili de Rh favorizează formarea de aldehidă *izo*-butirică, precursorul alcoolului izobutiric, în timp ce pe catalizatorii formați din complecșii de rhodiu-carbonili-fosfine se obține majoritar aldehidă liniară. De exemplu, catalizatorul $HRh(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$ prezintă o mare selectivitate pentru formarea *n*-butiraldehidei la 100°C și presiuni ale CO și hidrogen < 3 atm, respectiv < 14 atm, raportul *n/i* în aldehide butirice fiind de 10 :1. Conversia aldehidelor butirice oxo la alcooli se realizează prin hidrogenare în fază lichidă sau de vapori în reactoare în strat fix. Drept catalizatori se utilizează sulfuri de Cu, Ni, W, Co, Mo și diferite amestecuri de metale. Cromitul de cupru și sulfura de molibden prezintă un interes deosebit datorită rezistenței la otrăviri cu sulf. Catalizatorii de Ni, Co, Pt sînt preferați cînd materiile prime nu conțin sulf. Se utilizează de asemenea amalgam de sodiu în H_2SO_4 diluat, Cu Raney, hidruri metalice ca : hidrură de Li și Al sau borohidruri. De exemplu, sodiu-borohidrura și diboranul a fost utilizat în conversia *n*-butiraldehidei la *n*-butanol, în timp ce alcoolul *izo*-butilic s-a format prin reducerea izobuteraldehidei pe Ni Raney sau amalgam de sodiu. De obicei, catalizatorii sub formă de oxizi metalici depuși pe suport se prepară *in situ* prin reducere cu hidrogen. Hidrogenarea are loc la temperaturi de 100—250°C, în funcție de catalizatorii utilizați (v. și *Catalizatori pentru hidrogenare*). Procesul în fază de vapori se realizează la presiuni joase, iar în fază lichidă la presiuni mai mari de 350 atm.

Alcoolii butilici pot fi obținuți de asemenea prin procesul „aldol", care utilizează aldehida acetică drept precursor. Condensarea acesteia în prezență de acizi sau baze drept catalizator la temperaturi joase de 5—25°C, urmată de deshidratare la crotonaldehidă și hidrogenare catalitică a acestei aldehide conduce la formarea alcoolului *n*-butilic. Acest proces este în prezent puțin utilizat industrial (v. și *Alcooli butilici, Catalizatori de deshidratare, Catalizatori de hidrogenare*). În literatura de brevete sînt descrise și alte metode de sinteză a alcoolului *n*-butilic. De exemplu, alcoolul etilic poate fi transformat direct în *n*-butanol, la 325°C și 128 atm, utilizînd drept catalizator MgO—CuO. În cazul cînd alcoolul etilic și hidrogenul este trecut la 200°C și 99 atm peste un catalizator din MgO, se obține un amestec de *n*-butanol, alcooli hexilici, octilici, acetaldehidă, butiraldehidă și crotonaldehidă. Prin hidroliza butilbromurii la 130—180°C și 3,5—6,9 atm, se obține un amestec de *n*-butanol și dibutil eter care, în continuare, utilizînd drept catalizator o soluție apoasă de 48% Hbr, prin încălzire în autoclavă la 150°C, se transformă în 81 % *n*-butanol. Prin reducerea furanului la 200—300°C și 99 atm, în prezența unui catalizator pe bază de cromit de cupru — cromit de bariu, se formează *n*-butanol, cu un randament de 70%. Prin hidratarea catalitică a 1-butenei și *izo*-butenei provenite de la cracarea petrolului în prezența H_2SO_4 la temperaturi de 30—50°C, se obține alcoolul *sec*-butilic respectiv *terț*-butilic (2-metil-2-propanol).

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA AMINELOR ALIFATICE, amestecuri complexe de substanțe care catalizează reacțiile de transformare ale alcoolilor, aldehidelor, cetonelor și nitrililor la amine alifatice. Fiecare din aceste reacții se realizează pe catalizatori specifici, de unde derivă varietatea mare de catalizatori utilizați pentru sinteza aminelor alifatice. Aminarea aldehidelor și cetonelor cu amoniac se face pe catalizatori metalici din grupa a VIII-a a sistemului periodic, de preferință Co, depuși pe suporți cu porozitate mare, cum este kieselguhrul. Procesul se realizează la presiuni de 30—300 atm și temperaturi de 100—300°C. Pentru reducerea cu H_2 a nitrililor alifatici la aminele corespunzătoare se utilizează Ni, Co, Co activat cu Mn, Ag, Zr sau Pt, depuși pe suporți cu suprafață și porozitate mare, cum sînt silicea, kieselguhrul, piatra ponce, alumina sau cărbunele activ, de asemenea catalizatorii de tip Raney. Reacțiile se realizează în fază lichidă, continuu sau discontinuu, în reactoare tip autoclavă, la presiuni de H_2 care depășesc 100 atm. Se formează în general un amestec la echilibru de mono-, di- și tri-alchilamine. Pînă în prezent nu au fost realizați catalizatori selectivi, care să determine formarea numai a uneia din amine. Procedeele bazate pe hidrogenarea nitroderivaților și pe reacții de alchilare a amoniacului, în principal cu alcooli, au o utilizare industrială mai largă (v. *Catalizatori pentru hidrogenare*)(v. și *Amine*). Reacțiile de alchilare ale amoniacului cu alcooli alifatici în prezența H_2 se realizează pe catalizatori metalici, pe bază de Ni sau Co, obținuți prin înglobarea acestor metale, în proporție ridicată, care poate să ajungă la peste 60 %, în suporți cu suprafață mare cum este alumina sau kieselguhrul. Forma activă a catalizatorilor se obține prin reducere cu H_2. În această stare catalizatorii sînt piroforici și în consecință fie că se pasivează cu un amestec de $N_2 + O_2$, în care oxigenul nu depășește 1 %, fie că se reduc direct în reactorul catalitic. Pe acești catalizatori se obțin amestecuri de amine primare, secundare și terțiare, la echilibru termodinamic. Argilele naturale și alumino-silicații sintetici sînt catalizatori activi și selectivi pentru reacțiile de alchilare ale amoniacului cu alcoolii și sînt utilizați la scară industrială în numeroase instalații pentru sinteza aminelor alifatice. Un important progres în domeniul acestor catalizatori s-a obținut în ultimii ani prin utilizarea zeoliților sintetici și în primul rînd a mordeniților și zeoliților din clasa ZSM-5 (v. și *Zeoliți*). Proprietățile catalitice ale zeoliților în reacțiile de alchilare ale amoniacului pot fi modificate prin schimb ionic cu cationi metalici. Recent a fost exploatată selectivitatea de formă a errionitului sintetic, zeolit cu dimensiuni mici ale porilor, în reacția de alchilare a amoniacului cu metanol, în scopul obținerii unor raporte în amine primare, secundare și terțiare, care se abat de la compoziția de echilibru termodinamic. Catalizatorii se utilizează în reactoare tubulare, izoterme sau adiabatice, la presiuni de pînă la 200 atm, temperaturi care în general nu depășesc 450°C, și în exces de amoniac, în scopul reducerii reacțiilor de conversie și descompunere a metanolului pe suprafața catalizatorului sau pe pereții reactorului catalitic.

Tabelul 1

Principalele tipuri de catalizatori pentru sinteza aminelor alifatice utilizați industrial

Producător	Tip de catalizator	Compoziție chimică	Caracteristici de bază	Condiții de operare Performanțe
1	2	3	4	5
Girdler	G-61 RS G-62 RS	67 % Co 34,5 % Co Suport : alumină	Extrudate cu diametrul 5 mm și lungimea 5 mm. Densitate în vrac : 0,8 g/cm³. Suprafață specifică : 97,42 m²/g.	Aminarea alcoolilor cu NH_3. Reducerea nitrililor. Utilizați în reactoare cu strat fix.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5
Harshaw	Ni-0107.T	56 % Ni depus pe kieselguhr. Raportul între Ni redus şi total 0,5.	Tablete de 4×3 mm. Densitate în vrac : 1,44 g/cm³. Suprafaţă specifică : 130 m²/g. Volum de pori : 0,18 cm³/g	Aminarea alcoolilor cu NH_3
	Ni-0707.T	14 % Ni depus pe alumină de activitate mare	Tablete 3×3 mm. Densitate în vrac : 0,8 g/cm³. Suprafaţă specifică : 140 m²/g. Volum de pori : 0,38 cm³/g	Aminarea alcoolilor cu NH_3 în prezenţa hidrogenului
	Cu-1800 P. Cu-2000 P.	Cromit de cupru 51 % Cu, 47 % Cr_2O_3	Pulbere. Densitate în vrac : 0,65 g/cm³.	Reducerea nitrililor nesaturaţi la amine nesaturate
VEB-Leuna Werke	Kontakt-6067	Silice-alumină	Extrudate. Diametrul 14 mm. Lungimea 10—20 mm.	Alchilarea NH_3 cu alcooli. Temperatura 370—440°C Presiunea : 0—200 atm
Hoechst AG.	RCH 45/20 TS.	45 % Co depus pe kieselguhr	Tablete 6×5 mm. Densitate în vrac : 0,5—1,0 g/cm³.	Aminarea aldehidelor şi cetonelor. Reducerea nitrililor. Temperatura : 100—300°C. Presiunea : 40—250 atm
Houdry	H-1438 (H-1605)	Co 15(27) % Mn 4,2(6,5) % Ag 0,23(0,33) % Suport : alumină (piatră ponce)	Sfere (granule). 2—6 m. Densitate în vrac : 0,68—0,99 g/cm³.	Hidrogenarea nitrililor la amine
Stem Chemicals Inc.	Cobalt 27045	60 % Co promotat cu zirconiu. Suport : kieselguhr	Pulbere. Suprafaţă specifică : 65 m²/g.	Hidrogenarea nitrililor la amine
VEB Leuna Werke	Kontakt-6500	70 % Ni. Suport : SiO_2	Tablete 5×5 mm. Densitate în vrac : 120 g/cm³.	Hidrogenarea nitrililor la amine
Unichema Chemie Gmbh.	NICAT-101 NICAT-102	Ni 95 %	Catalizator tip Raney	Hidrogenarea nitrililor graşi la amine grase
	NPN	55 % Ni	Pulbere	—„—
C.C.I.	C-52	Pt depusă pe cărbune activ	Pulbere sau granule 4×8 mm	Sinteza aminelor şi nitrililor prin aminarea alcoolilor.

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA AMONIACULUI specifici activării prin chemosorbţie a moleculelor de azot şi hidrogen din amestecul $N_2 + 3H_2$ în scopul sintezei directe a amoniacului. Procedeul a fost realizat industrial în Germania, în perioada 1915 — 1922, în urma descoperirii catalizatorilor specifici de către S. Mittasch, apoi prin fundamentarea termodinamică a procesului de către F. Haber, Nevat, Le Rosingnol, şi prin soluţii de inginerie a reactorului şi a instalaţiei elaborate de Bosch. Reacţia este exotermă şi se produce cu micşorare de volum;

$$N_2 + 3H_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2NH_3; \quad \Delta H = -89 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

sau

$$1/2N_2 + 3/2H_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NH_3; \quad \Delta H = -44{,}50 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

Conversia la echilibru (randamentul în NH_3) este condiţionată de presiuni ridicate şi temperaturi scăzute, respectiv de variaţia constantei de echilibru (K_p) în raport cu variaţia temperaturii şi a presiunii, conform cu expresia,

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2} \cdot p_{N_2}^{1/3}},$$

unde K_p = constanta de echilibru, p = presiunea parţială a componentelor de reacţie.

Pentru o temperatură constantă, de exemplu 475°C, valoarea K_p variază cu presiunea, mai ales pentru presiuni de peste 100 atm, ca mai jos (F. Haber);

p(atm) =	10	50	100	800	600
K_p =	0,00513	0,00516	0,00532	0,00674	0,00895

Conversia NH_3 la echilibru este dependentă de variaţia temperaturii şi a presiunii de lucru, conform cu condiţiile termodinamice (tabelul 1).

Tabelul 1

Variaţia conversiei NH_3 la echilibru cu presiunea şi temperatura

Temperatura °C,	Procente în vol. de NH_3 la echilibru, atm					
	10	50	100	300	600	1000
200	50,6	74,4	81,5	90,0	95,3	98,3
300	14,7	39,4	52,0	71,0	84,1	92,5
400	3,8	15,2	25,1	47,0	65,2	79,8
500	1,2	5,5	10,6	26,4	42,1	57,5
600	0,5	2,2	4,5	13,7	23,1	31,4

Pentru presiuni mari, peste 100 atm (100 — 600 atm), amestecul gazelor de sinteză se abat de la legile gazelor ideale, din care cauză valorile calculate ale K_p nu mai corespund cu valorile experimentale. În aceste condiţii se înlocuiesc presiunile parţiale cu fugacităţile parţiale (f) şi atunci expresia K_p devine;

$$K_f = \frac{f_{NH_3}}{(f_{N_2})^{1/2} \cdot (f_{H_2})^{3/2}} \text{ (v. } \textit{Termodinamica}\text{)}$$

Cercetările privind cinetica procesului de sinteză a amoniacului au arătat că, dintre etapele intermediare specifice desfăşurării reacţiilor heterogene — catalitice (v. *Cataliza*), în acest caz, etapa cea mai lentă, care determină viteza globală a procesului, este chemosorbţia şi activarea moleculei de azot, urmată de etapa de desorbţie a amoniacului format. Cinetica reacţiei la presiuni sub 100 atm este suficient de corect exprimată prin ecuaţia vitezei globale (w) propusă de Temkin-Pijev sub forma finală;

$$w = k_1 p_{N_2} \left(\frac{p^3_{H_2}}{p^2_{NH_3}} \right) - k_2 \left(\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}} \right)^{1-\alpha},$$

unde k_1, k_2 — constantele de viteză ale formării şi descompunerii NH_3, p_{N_2}, p_{H_2} — presiuni parţiale, α — coeficient, cu valori cuprinse între 0,5 — 0,75, mai frecvent = 0,5. Constantele k_1 şi k_2 sînt legate prin ecuaţia $k_1/k_2 = K_p$, în care K_p este constanta de echilibru. Pentru cazul reacţiei la presiuni ridicate, peste 100 atm, autorii au înlocuit, în relaţia de mai sus, presiunile parţiale cu fugacităţi şi au introdus factorul de corecţie;

$$e^{-(\bar{V}a - \alpha \bar{V}s)} \cdot P/RT,$$

unde $\bar{V}_s$ şi $\bar{V}_a$ exprimă volumele molare parţiale ale azotului adsorbit şi a stării de tranziţie, P este presiunea totală. Se consideră că valoarea lui $\bar{V}_a$ este mai mare ca aceea a $\bar{V}_s$, iar k_1 şi k_2 sînt independente de variaţia presiunii. Utilizarea constantelor cinetice, calculate din date experimentale, la dimensionarea reactoarelor industriale trebuie să considere corecţiile şi coeficienţii care rezultă din: influenţa factorilor difuzionali; caracterul neomogen al amestecului de gaze; devierea de la condiţiile izoterme; influenţa peretelui (factorii de curgere); activitatea specifică a catalizatorului în raport cu granulometria. Catalizatorii industriali pe bază de fier şi oxizi de fier reductibili cu promotori, oxizii nereductibili Al_2O_3, K_2O, CaO cu sau fără SiO_2, MgO se obţin sub formă de masă brută, fie prin topirea oxidativă a α-Fe pur în amestec cu promotori, fie prin promotarea magnetitei (Fe_3O_4) naturale sau sintetice. Masa obţinută, după granulare, se reduce cu H_2 sau $N_2 + H_2$, în reactorul de sinteză, în condiţii bine determinate. În general, catalizatorii neredu şi conţin; 60 — 65 % Fe_2O_3, 30 — 34 % FeO, 4 — 8 % $K_2O + Al_2O_3 + CaO$, eventual şi 0,2 — 0,4 % SiO_2. Prin determinări fizico-structurale s-au semnalat că, în compoziţia catalizatorilor neredu şi utilizaţi la sinteza NH_3, indiferent dacă provin prin reducerea oxizilor rezultaţi prin topirea oxidativă a Fe, sau prin reducerea magnetitei naturale, coexistă alături de α-Fe şi oxizi micşti, formînd un sistem multifazic cu structură spinelică, sau de soluţie solidă, care provine din combinaţii spinelice: $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$ — spinel invers de magnetită, component predominant: $Fe^{2+}(AlAl)O_4$ sau spinel $FeO \cdot Al_2O_3$; $Fe^{3+}(Fe^{2+}Al)O_4$ — rezultă prin dizolvarea Al_2O_3 în magnetită, cît şi $CaAlO_4$; $Fe_2O_3 \cdot K_2O$; α-Al_2O_3; K_2O, oxidul nestoechiometric $FeO_{1,377}$, fază de tranziţie între FeO — Fe_3O_4. Promotorii principali Al_2O_3 şi K_2O au rolul: Al_2O_3 — de a proteja creşterea cristalitelor de Fe în timpul reacţiei cu menţinerea structurii iniţiale, creşterea suprafeţei specifice a catalizatorilor; K_2O în prezenţa Al_2O_3, măreşte viteza de desorbţie a NH_3 şi de adsorbţia a N_2 şi H_2, de asemenea creşte difuzia Al_2O_3 cu formarea $FeAlO_4$, compus greu reductibil. În industrie se cunosc catalizator, bipromotaţi, $K_2O - Al_2O_3$; tripromotaţi $K_2O - Al_2O_3 - CaO$; tetrapromotaţi, $K_2O - CaO - Al_2O_3 - MgO$. Catalizatorul activ redus conţine granule de α-Fe pur, înconjurat sau în contact interfazic cu oxizii semiconductori „n" sau „p", în concentraţii minime şi nereductibili. La interfaţa metal-oxizi semiconductori, care conţin şi promotori, se crează zone de interacţii electronice, cu potenţial energetic ridicat, sediul centrilor activi ai catalizatorilor. Alături de existenţa fazelor structurale menţionate, activitatea şi productivitatea, viaţa catalizatorilor, mai este dependentă de: conţinutul şi dispersia promotorilor (raportul între promotori), viteza de solidificare a masei topite, condiţiile de reducere a catalizatorilor; puritatea gazului de sinteză; granulometria catalizatorului. Rezistenţa la supraîncălziri a catalizatorului (termorezistenţa) creşte la cei tri- şi tetrapromotaţi, comparativ cu catalizatorii bipromotaţi, iar suprafaţa specifică a catalizatorilor reduşi este invers proporţională cu creşterea granulometriei; se impune determinarea dimensiunii optime a granulelor de catalizator în raport şi cu condiţia impusă de variaţia presiunii hidraulice din stratul de catalizator. Condiţiile de reducere a catalizatorului iniţial, cît şi impurităţile din gazul de sinteză, îndeosebi vaporii de apă, modifică dimensiunea microcristalitelor de α-Fe, care nu trebuie să depăşească 3,4 — 3,7 $\cdot 10^{-5}$ mm. Activitatea, dar mai ales durata de viaţă a catalizatorilor de 4—6 ani este mult influenţată de impurităţile din gazul de sinteză. În instalaţiile moderne de sinteză a NH_3 (Kellog) se impune o purificare avansată a gazului de alimentare în limitele; $O_2 = 1 - 2$ ppm, $CO = 2$ ppm, $CO_2 = 1$ ppm, $H_2O = 2 - 3$ ppm, cu eliminarea practic totală a compuşilor cu sulf (0,1 ppm), cu fosfor şi arsen. Se recomandă ca reducerea catalizatorului să se efectueze la temperaturi care să nu depăşească 450°C, la o presiune de 100 — 150 atm, cu un gradient de creştere de 25°C/h pînă la temperatura de 360 — 380°C şi apoi cu 2—3°/h. În timpul reducerii catalizatorului umiditatea în gaze nu trebuie să depăşească 0,2—0,3 %. Mecanismul sintezei NH_3, fără a fi complet clarificat, poate fi redat ca în schema de mai jos;

$$\xrightarrow[+3H_2]{N_2} \left[\begin{matrix} N_2 \rightarrow 2N \\ H_2 \rightarrow 2H \end{matrix} \right]_{ads} \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[\begin{matrix} \square N \xrightarrow{+H} NH \xrightarrow{+H} -NH_2 \xrightarrow{+H} NH_3 \\ 4Fe \xrightarrow{+N} 2Fe_2N \xrightarrow{+H_2} 4Fe + 2NH_3 \end{matrix} \right]_{ads} \rightarrow NH_3(g)$$

I Chemosorbţie — II Reacţii de suprafaţă — III Desorbţie şi cu participarea catalizatorilor

Prin chemosorbţia azotului şi hidrogenului molecular pe centrii activi ai catalizatorului se formează stările active atomare (sau ioni) care pot reacţiona prin intermediul: imidă → amidă → amoniac, sau cu formarea azoturilor de fier instabile, care pot interacţiona cu hidrogenul molecular sau atomar.

Conversia NH_3 la echilibru este dependentă de variaţia temperaturii şi a presiunii de lucru, conform cu condiţiile termodinamice (tabelul 1).

Tabelul 1

Variaţia conversiei NH_3 la echilibru cu presiunea şi temperatura

Temperatura °C,	Procente în vol. de NH_3 la echilibru, atm					
	10	50	100	300	600	1000
200	50,6	74,4	81,5	90,0	95,3	98,3
300	14,7	39,4	52,0	71,0	84,1	92,5
400	3,8	15,2	25,1	47,0	65,2	79,8
500	1,2	5,5	10,6	26,4	42,1	57,5
600	0,5	2,2	4,5	13,7	23,1	31,4

Pentru presiuni mari, peste 100 atm (100 — 600 atm), amestecul gazelor de sinteză se abat de la legile gazelor ideale, din care cauză valorile calculate ale K_p nu mai corespund cu valorile experimentale. În aceste condiţii se înlocuiesc presiunile parţiale cu fugacităţile parţiale (f) şi atunci expresia K_p devine;

$$K_f = \frac{f_{NH_3}}{(f_{N_2})^{1/2} \cdot (f_{H_2})^{3/2}} \text{ (v. } \textit{Termodinamica)}$$

Cercetările privind cinetica procesului de sinteză a amoniacului au arătat că, dintre etapele intermediare specifice desfăşurării reacţiilor heterogene — catalitice (v. *Cataliza*), în acest caz, etapa cea mai lentă, care determină viteza globală a procesului, este chemosorbţia şi activarea moleculei de azot, urmată de etapa de desorbţie a amoniacului format. Cinetica reacţiei la presiuni sub 100 atm este suficient de corect exprimată prin ecuaţia vitezei globale (w) propusă de Temkin-Pijev sub forma finală;

$$w = k_1 p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}\right) - k_2 \left(\frac{p_N^2 H_3}{p_{H_2}^3}\right)^{1-\alpha},$$

unde k_1, k_2 — constantele de viteză ale formării şi descompunerii NH_3, p_{N_2}, p_{H_2} — presiuni parţiale, α — coeficient, cu valori cuprinse între 0,5 — 0,75, mai frecvent = 0,5. Constantele k_1 şi k_2 sînt legate prin ecuaţia $k_1/k_2 = K_p$, în care K_p este constanta de echilibru. Pentru cazul reacţiei la presiuni ridicate, peste 100 atm, autorii au înlocuit, în relaţia de mai sus, presiunile parţiale cu fugacităţi şi au introdus factorul de corecţie;

$$e^{-(\bar{V}a - \alpha \bar{V}s)} \cdot P/RT,$$

unde $\bar{V}_s$ şi $\bar{V}_a$ exprimă volumele molare parţiale ale azotului adsorbit şi a stării de tranziţie, P este presiunea totală. Se consideră că valoarea lui $\bar{V}_a$ este mai mare ca aceea a $\bar{V}_s$, iar k_1 şi k_2 sînt independente de variaţia presiunii. Utilizarea constantelor cinetice, calculate din date experimentale, la dimensionarea reactoarelor industriale trebuie să considere corecţiile şi coeficienţii care rezultă din: influenţa factorilor difuzionali; caracterul neomogen al amestecului de gaze; devierea de la condiţiile izoterme; influenţa peretelui (factorii de curgere); activitatea specifică a catalizatorului în raport cu granulometria. Catalizatorii industriali pe bază de fier şi oxizi de fier reductibili cu promotori, oxizii nereductibili Al_2O_3, K_2O, CaO cu sau fără SiO_2, MgO se obţin sub formă de masă brută, fie prin topirea oxidativă a α-Fe pur în amestec cu promotori, fie prin promotarea magnetitei (Fe_3O_4) naturale sau sintetice. Masa obţinută, după granulare, se reduce cu H_2 sau $N_2 + H_2$, în reactorul de sinteză, în condiţii bine determinate. În general, catalizatorii nereduşi conţin; 60 — 65 % Fe_2O_3, 30—34 % FeO, 4—8 % $K_2O + Al_2O_3 + CaO$, eventual şi 0,2—0,4 % SiO_2. Prin determinări fizico-structurale s-au semnalat că, în compoziţia catalizatorilor nereduşi utilizaţi la sinteza NH_3, indiferent dacă provin prin reducerea oxizilor rezultaţi prin topirea oxidativă a Fe, sau prin reducerea magnetitei naturale, coexistă alături de α-Fe şi oxizi micşti, formînd un sistem multifazic cu structură spinelică, sau de soluţie solidă, care provine din combinaţii spinelice: $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$ — spinel invers de magnetită, component predominant: $Fe^{3+}(AlAl)O_4$ sau spinel $FeO \cdot Al_2O_3$; $Fe^{3+}(Fe^{2+}Al)O_4$ — rezultă prin dizolvarea Al_2O_3 în magnetită, cît şi $CaAlO_4$; $Fe_2O_3 \cdot K_2O$; α-Al_2O_3; K_2O, oxidul nestoechiometric $FeO_{1,377}$, fază de tranziţie între $FeO - Fe_3O_4$. Promotorii principali Al_2O_3 şi K_2O au rolul: Al_2O_3 — de a proteja creşterea cristalitelor de Fe în timpul reacţiei cu menţinerea structurii iniţiale, creşterea suprafeţei specifice a catalizatorilor; K_2O în prezenţa Al_2O_3, măreşte viteza de desorbţie a NH_3 şi de adsorbţia a N_2 şi H_2, de asemenea creşte difuzia Al_2O_3 cu formarea $FeAlO_4$. compus greu reductibil. În industrie se cunosc catalizator, bipromotaţi, $K_2O - Al_2O_3$; tripromotaţi $K_2O - Al_2O_3 - CaO$; tetrapromotaţi, $K_2O - CaO - Al_2O_3 - MgO$. Catalizatorul activ redus conţine granule de α-Fe pur, înconjurat sau în contact interfazic cu oxizii semiconductori „n" sau „p", în concentraţii minime şi nereductibili. La interfaţa metal-oxizi semiconductori, care conţin şi promotori, se creează zone de interacţii electronice, cu potenţial energetic ridicat, sediul centrilor activi ai catalizatorilor. Alături de existenţa fazelor structurale menţionate, activitatea şi productivitatea, viaţa catalizatorilor, mai este dependentă de: conţinutul şi dispersia promotorilor (raportul între promotori), viteza de solidificare a masei topite, condiţiile de reducere a catalizatorilor; puritatea gazului de sinteză; granulometria catalizatorului. Rezistenţa la supraîncălziri a catalizatorului (termorezistenţa) creşte la cei tri- şi tetrapromotaţi, comparativ cu catalizatorii bipromotaţi, iar suprafaţa specifică a catalizatorilor reduşi este invers proporţională cu creşterea granulometriei; se impune determinarea dimensiunii optime a granulelor de catalizator în raport şi cu condiţia impusă de variaţia presiunii hidraulice din stratul de catalizator. Condiţiile de reducere a catalizatorului iniţial, cît şi impurităţile din gazul de sinteză, îndeosebi vaporii de apă, modifică dimensiunea microcristalitelor de α-Fe, care nu trebuie să depăşească $3,4 - 3,7 \cdot 10^{-5}$ mm. Activitatea, dar mai ales durata de viaţă a catalizatorilor de 4—6 ani este mult influenţată de impurităţile din gazul de sinteză. În instalaţiile moderne de sinteză a NH_3 (Kellog) se impune o purificare avansată a gazului de alimentare în limitele; $O_2 = 1 - 2$ ppm, $CO = 2$ ppm, $CO_2 = 1$ ppm, $H_2O = 2-3$ ppm, cu eliminarea practic totală a compuşilor cu sulf (0,1 ppm), cu fosfor şi arsen. Se recomandă ca reducerea catalizatorului să se efectueze la temperaturi care să nu depăşească 450°C, la o presiune de 100 — 150 atm, cu un gradient de creştere de 25°C/h pînă la temperatura de 360 — 380°C şi apoi cu 2—3°/h. În timpul reducerii catalizatorului umiditatea în gaze nu trebuie să depăşească 0,2—0,3 %. Mecanismul sintezei NH_3, fără a fi complet clarificat, poate fi redat ca în schema de mai jos;

$$\xrightarrow[+3H_2]{N_2} \left[\begin{array}{l} N_2 \rightarrow 2N \\ H_2 \rightarrow 2H \end{array}\right]_{ads} \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[\begin{array}{l} \equiv N \xrightarrow{+H} NH \xrightarrow{+H} -NH_2 \xrightarrow{+H} NH_3 \\ 4Fe \xrightarrow{+N} 2Fe_2N \xrightarrow{+H_2} 4Fe + 2NH_3 \end{array}\right]_{ads} \rightarrow NH_3(g)$$

I Chemosorbţie — II Reacţii de suprafaţă — III Desorbţie şi cu participarea catalizatorilor

Prin chemosorbţia azotului şi hidrogenului molecular pe centrii activi ai catalizatorului se formează stările active atomare (sau ioni) care pot reacţiona prin intermediul: imidă → amidă → amoniac, sau cu formarea azoturilor de fier instabile, care pot interacţiona cu hidrogenul molecular sau atomar.

Tabelul 2

Principalii catalizatori pentru sinteza NH_3, utilizați industrial

Producător	Tipul catalizatorului	Compoziția chimică	Caracteristici fizice	Condiții de reacție
BASF	$S_6 - 10$	Fe_3O_4 cu K_2O CaO, Al_2O_3	Granule 2—4 mm 3—6 mm 6—10 mm 10—14 mm $ABD = 2,8 - 3,0$	Temperatura 380—530°C Debit 7 000 — 40 000 m^3/m^3/h Reducerea începe la 380°C Durata de funcționare 5 ani
H. Topsoe	KM; KMR—I KMR—II	Catalizatorul neredus conține 90% Fe_3O_4 10% K_2O, CaO, Al_2O_3	Granule 1,5 — 3 mm 3—6 mm 6—10 mm 10 — 14 mm ABD (catalizator redus) 1,82 — 2,2	Temperatura 360 — 550°C Presiunea 100 — 1 000 atm Reducerea începe la 370°C
Combinatul Chimic Craiova	FA—1	Fier promotat $FeO/Fe_2O_3 = 0,45 - -1,0$ Promotori Al_2O_3, CaO, K_2O, SiO_2	Granule 2—4 mm 4—6 mm 6—8 mm 8—15 mm $ABD = 2,8—3,1$	Temperatura 390 — 520°C Presiunea 280—360 atm
Grande Paroise	SPS—6	Fe_3O_4 promotat cu Al_2O_3, MgO, SiO_2, K_2O	Granule 1—10 mm 2—12 mm $ABD = 2,6$	Temperatura 450 — 475 °C Presiunea 250—350 atm $V = 30\,000\ h^{-1}$
Chemie Linz A.G.	LZ	Compoziția %; $FeO = 31,5 - 34,5$ $Fe_2O_3 = 57,5 - 59,5$ $Al_2O_3 = 2,8 - 3,0$ $CaO = 3,2 - 3,4$ $MgO = 0,8 - 1,2$ $K_2O = 0,5 - 0,6$ $SiO_2 = 0,4 - 0,6$ $TiO_2 = 0,3 - 0,4$	Granule $ABD = 2,6—2,7$	Temperatura 420—520°C Presiunea 270 — 320 atm

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA ANHIDRIDEI FTALICE, pentoxid de vanadiu ca atare sau în amestec, depus pe suport inert. Realizează oxidarea selectivă a naftalinei, *o*-xilenului sau a amestecurilor lor la anhidridă ftalică. Acest produs a fost obținut la scară industrială încă la sfîrșitul secolului trecut, prin utilizarea de catalizatori omogeni, dizolvați în naftalină topită și anume amestec de acid sulfuric și sulfat de mercur. O variantă modernă a procedeului omogen este utilizată de firma Progil, în instalația industrială din Franța, în care *o*-xilenul este oxidat în fază lichidă, în prezența unor catalizatori stabili, pe bază de săruri ale metalelor tranziționale. Primele instalații în care au fost utilizați catalizatori heterogeni au fost realizate în Germania de Firma BASF, încă înainte de primul război mondial. Cel mai eficient catalizator pentru oxidarea selectivă a hidrocarburilor la anhidridele acizilor dicarbonilici este V_2O_5 (A. Wohl, 1916). Pentru creșterea selectivității catalizatorului prin diminuarea arderilor se utilizează sub formă topită sau în amestec cu pirofosfați care constituie fondanți pentru acest oxid, reacția având loc practic în catalizatorul topit. Pînă în anul 1945 s-a utilizat ca materie primă naftalina, orientarea spre *o*-xilen fiind inaugurată o dată cu intrarea în funcțiune a instalației de oxidare a *o*-xilenului de la Richmond — S.U.A. Se pare că în această instalație au fost utilizați catalizatori pentru oxidarea naftalinei, deoarece randamentele anunțate nu depășeau 40% greutate, în concordanță cu rezultatele comunicate de Allard încă în 1939. Studiile de perfecționare a sistemului catalitic efectuate în perioada 1945 — 1960 au condus la realizarea de catalizatori selectivi, în prezența cărora obținerea anhidridei ftalice prin oxidarea *o*-xilenului se face cu randamente de 80 — 95% și la dublarea producției mondiale de anhidridă ftalică în mai puțin de 5 ani (v. și *Ftalică, anhidridă*). Catalizatorii moderni realizează oxidarea cu randamente ridicate atît a naftalinei și *o*-xilenului, cît și a amestecului acestor două hidrocarburi. Practic, industrial sînt utilizați catalizatori de două tipuri, care au la bază însă aceeași substanță activă, pentoxidul de vanadiu. Catalizatorii constituiți din amestecuri de V_2O_5 și pirosulfați alcalini, impregnați în masă, pe suporți inerți sau TiO_2 și fasonați prin extrudere, sub formă de cilindri, se caracterizează printr-o durată de viață foarte mare, de 7 — 10 ani și selectivități superioare, care conduc la randamente în anhidridă ftalică de pînă la 97,5 kg/100 kg *o*-xilen. Lucrează însă la viteze spațiale mici, de pînă la 2000 h^{-1}, iar pentru menținerea echilibrului în compoziția catalizatorului, este necesară injecția continuă de SO_3, care poate determina coroziuni în instalație. Productivitatea acestor catalizatori nu depășește 60 g anhidridă ftalică pe litru catalizator și oră. Prin depunerea superficială a substanței active, pe gra-

Tabelul 2

Principalii catalizatori pentru sinteza NH_3, utilizați industrial

Producător	Tipul catalizatorului	Compoziția chimică	Caracteristici fizice	Condiții de reacție
BASF	$S_6 - 10$	Fe_3O_4 cu K_2O CaO, Al_2O_3	Granule 2—4 mm 3—6 mm 6—10 mm 10—14 mm *ABD* = 2,8 — 3,0	Temperatura 380—530°C Debit 7 000 — 40 000 m^3/m^3/h Reducerea începe la 380°C Durata de funcționare 5 ani
H. Topsoe	KM; KMR—I KMR—II	Catalizatorul neredus conține 90 % Fe_3O_4 10 % K_2O, CaO, Al_2O_3	Granule 1,5 — 3 mm 3—6 mm 6—10 mm 10 — 14 mm *ABD* (catalizator redus) 1,82 — 2,2	Temperatura 360 — 550°C Presiunea 100 — 1 000 atm Reducerea începe la 370°C
Combinatul Chimic Craiova	FA—1	Fier promotat FeO/Fe_2O_3 = 0,45 — —1,0 Promotori Al_2O_3, CaO, K_2O, SiO_2	Granule 2—4 mm 4—6 mm 6—8 mm 8—15 mm *ABD* = 2,8—3,1	Temperatura 390 — 520°C Presiunea 280—360 atm
Grande Paroise	SPS—6	Fe_3O_4 promotat cu Al_2O_3, MgO, SiO_2, K_2O	Granule 1—10 mm 2—12 mm *ABD* = 2,6	Temperatura 450 — 475 °C Presiunea 250—350 atm $V = 30\,000\ h^{-1}$
Chemie Linz A.G.	LZ	Compoziția %; FeO = 31,5 — 34,5 Fe_2O_3 = 57,5 — 59,5 Al_2O_3 = 2,8 — 3,0 CaO = 3,2 — 3,4 MgO = 0,8 — 1,2 K_2O = 0,5 — 0,6 SiO_2 = 0,4 — 0,6 TiO_2 = 0,3 — 0,4	Granule *ABD* = 2,6—2,7	Temperatura 420—520°C Presiunea 270 — 320 atm

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA ANHIDRIDEI FTALICE, pentoxid de vanadiu ca atare sau în amestec, depus pe suport inert. Realizează oxidarea selectivă a naftalinei, *o*-xilenului sau a amestecurilor lor la anhidridă ftalică. Acest produs a fost obținut la scară industrială încă la sfîrșitul secolului trecut, prin utilizarea de catalizatori omogeni, dizolvați în naftalină topită și anume amestec de acid sulfuric și sulfat de mercur. O variantă modernă a procedeului omogen este utilizată de firma Progil, în instalația industrială din Franța, în care *o*-xilenul este oxidat în fază lichidă, în prezența unor catalizatori stabili, pe bază de săruri ale metalelor tranziționale. Primele instalații în care au fost utilizați catalizatori heterogeni au fost realizate în Germania de Firma BASF, încă înainte de primul război mondial. Cel mai eficient catalizator pentru oxidarea selectivă a hidrocarburilor la anhidridele acizilor dicarbonilici este V_2O_5 (A. Wohl, 1916). Pentru creșterea selectivității catalizatorului prin diminuarea arderilor se utilizează sub formă topită sau în amestec cu pirofosfați care constituie fondanți pentru acest oxid, reacția avînd loc practic în catalizatorul topit. Pînă în anul 1945 s-a utilizat ca materie primă naftalina, orientarea spre *o*-xilen fiind inaugurată o dată cu intrarea în funcțiune a instalației de oxidare a *o*-xilenului de la Richmond — S.U.A. Se pare că în această instalație au fost utilizați catalizatori pentru oxidarea naftalinei, deoarece randamentele anunțate nu depășeau 40 % greutate, în concordanță cu rezultatele comunicate de Allard încă în 1939. Studiile de perfecționare a sistemului catalitic efectuate în perioada 1945 — 1960 au condus la realizarea de catalizatori selectivi, în prezența cărora obținerea anhidridei ftalice prin oxidarea *o*-xilenului se face cu randamente de 80 — 95 % și la dublarea producției mondiale de anhidridă ftalică în mai puțin de 5 ani (v. și *Ftalică, anhidridă*). Catalizatorii moderni realizează oxidarea cu randamente ridicate atît a naftalinei și *o*-xilenului, cît și a amestecului acestor două hidrocarburi. Practic, industrial sînt utilizați catalizatori de două tipuri, care au la bază însă aceeași substanță activă, pentoxidul de vanadiu. Catalizatorii constituiți din amestecuri de V_2O_5 și pirosulfați alcalini, impregnați în masă, pe suporți inerți sau TiO_2 și fasonați prin extrudere, sub formă de cilindri, se caracterizează printr-o durată de viață foarte mare, de 7 — 10 ani și selectivități superioare, care conduc la randamente în anhidridă ftalică de pînă la 97,5 kg/100 kg *o*-xilen. Lucrează însă la viteze spațiale mici, de pînă la 2000 h^{-1}, iar pentru menținerea echilibrului în compoziția catalizatorului, este necesară injecția continuă de SO_2, care poate determina coroziuni în instalație. Productivitatea acestor catalizatori nu depășește 60 g anhidridă ftalică pe litru catalizator și oră. Prin depunerea superficială a substanței active, pe gra-

mule de suport inactiv, de tip carborund sau alund, se obțin catalizatori de foarte mare productivitate, care admit viteze spațiale de pînă la 10 000 h^{-1} și nu necesită injecție de SO_2. Forma sferică a acestor catalizatori și posibilitatea de a utiliza bile cu diametrul mare, de pînă la 12 mm, fac ca pierderile de presiune în stratul de catalizator să fie mici chiar la utilizarea vitezelor liniare foarte mari. Durata de exploatare a acestui tip de catalizator este însă limitată la 2—3 ani, iar randamentele nu au depășit 90 kg anhidridă ftalică/100 kg *o*-xilen. În ultimii ani au fost realizați industrial catalizatori de mare performanță, care îmbină avantajele celor două tipuri mai vechi de catalizatori și anume selectivități înalte la productivități mari. Catalizatorii de acest tip sînt obținuți prin depunerea într-un strat foarte subțire, de pînă la sutimi de mm, a unui amestec de 2 — 15 % V_2O_5 cu TiO_2, pe un suport inert, cu suprafață specifică sub 1 m^2/g și porozitate foarte mică, dar cu conductibilitate termică bună. Pe acești catalizatori randamentele în anhidridă ftalică ajung pînă la 112kg/ /100 kg *o*-xilen, care se apropie mult de randamentul teoretic de 140 kg anhidridă ftalică/ 100 kg *o*-xilen. Productivitatea noilor tipuri de catalizatori poate ajunge la 250—400 g anhidridă ftalică/l catalizator și oră. Pentru toți acești catalizatori temperaturile de reacție sînt cuprinse între 365 și 405°C **C. pentru s.a.f.** sînt exploatați în reactoare tubulare, prevăzute cu circulație de săruri topite sau în reactoare cu strat fluidizat.

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA ANHIDRIDEI MALEICE, amestec de oxizi metalici depuși pe suporți inerți care catalizează reacțiile de oxidare parțială, cu aer, a hidrocarburilor și unor compuși oxigenați la anhidridă maleică. Se impun condiții de selectivitate a catalizatorilor, deoarece procesul favorizat termodinamic este oxidarea totală, la oxizi de carbon și apă. Proprietățile catalitice ale V_2O_5 și amestecurilor de oxizi V_2O_5 — MoO_3 în acest proces au fost descrise în brevete încă din 1920 (brevet S.U.A. 1318632). Prima instalație industrială de obținere a anhidridei maleice, prin oxidarea cu aer a benzenului, construită de Scientific Design în 1952 a utilizat un catalizator pe bază de V_2O_5 — MoO_3, activat cu Na_2O, Ni și P_2O_5. Mai tîrziu s-a arătat că MoO_3, care este volatil în condițiile de proces și conduce la dezactivarea în timp a catalizatorului poate fi substituit cu WO_3 sau UO_3 (Gr. Pop, 1960). Detalii preparative incomplet descrise în brevete au condus la perfecționarea continuă a c. **pentru s.a.m.** prin oxidarea benzenului, consumul specific de benzen fiind treptat scăzut de la 1,45 la mai puțin de 1 (v. și *Maleic, acid*). Datorită elaborării unor catalizatori pe bază de V_2O_5 — P_2O_5, deosebit de selectivi pentru reacția de oxidare a hidrocarburilor C_4 la anhidridă maleică, în prezent procedeul din benzen tinde treptat să fie înlocuit prin procedeele care utilizează ca materie primă butenele sau *n*-butanul. **C. pentru s.a.m.** sînt exploatați în strat fix, în reactoare tubulare, căldura de reacție fiind preluată de către băi de săruri

Tabelul 1

principalele tipuri de catalizatori pentru sinteza anhidridei ftalice utilizați industrial

Producător	Tip catalizator	Compoziție chimică	Caracteristici de bază	Condiții de operare. Performanțe
BASF	Vanadiu. BASF 04—20	SiO_4^{2-} : 67 % gr. V_2O_5 : 4% gr. K : 6,4 % gr. SO_4^{2-} : 16,5% gr.	Microsfere sub 60 μm ... ...2 % peste 200 μm = 30 % peste 3000 μm = 0 %	Viteză spațială mică. Randament în AF : 96 — 97 kg AF/100 kg *o*-xilen
	BASF 04—25	Film de V_2O_5 depus pe TiO_2	Bile cu diametrul de 6—12 mm	Viteza spațială : 10 000 h^{-1}. Randament : 112 g AF/ /100 g *o*-xilen
Heyden	Tip WO	V_2O_5 : 1 % K_2SO_4 : 10% depus pe silice TiO_2	Cilindri cu dimensiunile 4×4 mm. Suprafață specifică : 8 m^2/g. Volum de pori : 0,2 cm^3/g	Viteza spațială : mică. Randament : 95 kg AF/100 kg *o*-xilen
	Tip F oxidarea *o*-xilenului sau a naftalinei	V_2O_5 depus pe suport inert		Viteză spațială : mare. Randament : 109 kg AF/ 100 kg *o*-xilen 96 kg AF/100 kg naftalină
Scientific Design	V_2O_5 oxidarea *o*-xilenului, naftalinei sau amestecului lor	V_2O_5 depus pe suport inert	Bile cu diametrul de 8—10 mm	Viteză spațială mare. Randamente de aprox. 80 %
Harshaw	V—0501. S oxidarea *o*-xilenului și și naftalinei	10 % V_2O_5 depus pe alumină	Sfere cu diametrul de 5 mm Densitate în vrac : 1,28 g/cm^3 Suprafață specifică : 1 m^2/g	—

nule de suport inactiv, de tip carborund sau alund, se obţin catalizatori de foarte mare productivitate, care admit viteze spaţiale de pînă la 10 000 h^{-1} şi nu necesită injecţie de SO_2. Forma sferică a acestor catalizatori şi posibilitatea de a utiliza bile cu diametrul mare, de pînă la 12 mm, fac ca pierderile de presiune în stratul de catalizator să fie mici chiar la utilizarea vitezelor liniare foarte mari. Durata de exploatare a acestui tip de catalizator este însă limitată la 2—3 ani, iar randamentele nu au depăşit 90 kg anhidridă ftalică/100 kg *o*-xilen. În ultimii ani au fost realizaţi industrial catalizatori de mare performanţă, care îmbină avantajele celor două tipuri mai vechi de catalizatori şi anume selectivităţi înalte la productivităţi mari. Catalizatorii de acest tip sînt obţinuţi prin depunerea într-un strat foarte subţire, de pînă la sutimi de mm, a unui amestec de 2 — 15 % V_2O_5 cu TiO_2, pe un suport inert, cu suprafaţă specifică sub 1 m^2/g şi porozitate foarte mică, dar cu conductibilitate termică bună. Pe aceşti catalizatori randamentele în anhidridă ftalică ajung pînă la 112kg/ /100 kg *o*-xilen, care se apropie mult de randamentul teoretic de 140 kg anhidridă ftalică/ 100 kg *o*-xilen. Productivitatea noilor tipuri de catalizatori poate ajunge la 250—400 g anhidridă ftalică/l catalizator şi oră. Pentru toţi aceşti catalizatori temperaturile de reacţie sînt cuprinse între 365 şi 405°C **C. pentru s.a.f.** sînt exploataţi în reactoare tubulare, prevăzute cu circulaţie de săruri topite sau în reactoare cu strat fluidizat.

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA ANHIDRIDEI MALEICE, amestec de oxizi metalici depuşi pe suporţi inerţi care catalizează reacţiile de oxidare parţială, cu aer, a hidrocarburilor şi unor compuşi oxigenaţi la anhidridă maleică. Se impun condiţii de selectivitate a catalizatorilor, deoarece procesul favorizat termodinamic este oxidarea totală, la oxizi de carbon şi apă. Proprietăţile catalitice ale V_2O_5 şi amestecurilor de oxizi V_2O_5 — MoO_3 în acest proces au fost descrise în brevete încă din 1920 (brevet S.U.A. 1318632). Prima instalaţie industrială de obţinere a anhidridei maleice, prin oxidarea cu aer a benzenului, construită de Scientific Design în 1952 a utilizat un catalizator pe bază de V_2O_5 — MoO_3, activat cu Na_2O, Ni şi P_2O_5. Mai tîrziu s-a arătat că MoO_3, care este volatil în condiţiile de proces şi conduce la dezactivarea în timp a catalizatorului poate fi substituit cu WO_3 sau UO_3 (Gr. Pop, 1960). Detalii preparative incomplet descrise în brevete au condus la perfecţionarea continuă a c. **pentru s.a.m.** prin oxidarea benzenului, consumul specific de benzen fiind treptat scăzut de la 1,45 la mai puţin de 1 (v. şi *Maleic, acid*). Datorită elaborării unor catalizatori pe bază de V_2O_5 — P_2O_5, deosebit de selectivi pentru reacţia de oxidare a hidrocarburilor C_4 la anhidridă malcică, în prezent procedeul din benzen tinde treptat să fie înlocuit prin procedeele care utilizează ca materie primă butenele sau *n*-butanul. **C. pentru s.a.m.** sînt exploataţi în strat fix, în reactoare tubulare, căldura de reacţie fiind preluată de către băi de săruri

Tabelul 1

principalele tipuri de catalizatori pentru sinteza anhidridei ftalice utilizaţi industrial

Producător	Tip catalizator	Compoziţie chimică	Caracteristici de bază	Condiţii de operare. Performanţe
BASF	Vanadiu. BASF 04—20	SiO_4^{2-} : 67% gr. V_2O_5 : 4% gr. K : 6,4% gr. SO_4^{2-} : 16,5% gr.	Microsfere sub 60 μm ... ...2% peste 200 μm = 30% peste 3000 μm = 0%	Viteză spaţială mică. Randament în AF : 96 — 97 kg AF/100 kg *o*-xilen
	BASF 04—25	Film de V_2O_5 depus pe TiO_2	Bile cu diametrul de 6—12 mm	Viteza spaţială : 10 000 h^{-1}. Randament : 112 g AF/ /100 g *o*-xilen
Heyden	Tip WO	V_2O_5 : 1 % K_2SO_4 : 10% depus pe silice TiO_2	Cilindri cu dimensiunile 4×4 mm. Suprafaţă specifică : 8 m^2/g. Volum de pori : 0,2 cm^3/g	Viteza spaţială : mică. Randament : 95 kg AF/100 kg *o*-xilen
	Tip F oxidarea *o*-xilenului sau a naftalinei	V_2O_5 depus pe suport inert		Viteză spaţială : mare. Randament : 109 kg AF/ 100 kg *o*-xilen 96 kg AF/100 kg naftalină
Scientific Design	V_2O_5 oxidarea *o*-xilenului, naftalinei sau amestecului lor	V_2O_5 depus pe suport inert	Bile cu diametrul de 8—10 mm	Viteză spaţială mare. Randamente de aprox. 80 %
Harshaw	V—0501.S oxidarea *o*-xilenului şi şi naftalinei	10 % V_2O_5 depus pe alumină	Sfere cu diametrul de 5 mm Densitate în vrac : 1,28 g/cm^3 Suprafaţă specifică : 1 m^2/g	—

Tabelul 1

Principalele tipuri de catalizatori pentru sinteza anhidridei maleice

Producător	Tip de catalizator	Compoziţie chimică	Caracteristici de bază	Condiţii de operare Performanţe
1	2	3	4	5
Montedison	Vanadiu-molibden MAT-5 pentru oxidarea benzenului	V_2O_5 : 2 moli MoO_3 : 1 moli Na_2O : 0,06 moli Suport : alumină 89 %	Cilindri de 5 × 5 mm. Densitate în vrac : 1,1 g/cm³. Volum de pori : 0,2 cm³/g	Temperatura : 350 — 440°C. Presiune : 1,2 —1,5 atm. Concentraţia benzenului în aer : 1,4 % mol. Randament în anhidridă maleică : 75—85 % gr
BASF	Titan-vanadiu-molibden BASF 04—30 04—35 pentru oxidarea benzenului	Oxizi de vanadiu şi molibden depuşi pe TiO_2	Granule neuniforme cu dimensiunile de 3—6 mm. Densitate în vrac : 1,2 g/cm³	Temperatura : 360—420° C. Randament în anhidridă maleică : 80 %
Scientific Design	Vanadiu -molibden pentru oxidarea benzenului	*grame* : V_2O_5 10,46 MoO_3 4,98 Na 0,1090 Ni 0,1464 P_2O_5 0,1124 la 100 gr Suport inert pe bază de carborund sau alund	Granule sau sfere. Densitate în vrac : 1—1,2 g/cm³. Suprafaţă specifică : sub 1 m²/g	Temperatura : 350 — 400°C. Randament în anhidridă maleică : 86 % gr. Viteza spaţială : 1 500 — 2 500 h^{-1}. Concentraţia benzenului în aer 1,25 % mol. 30—40 g Fr.C_4 m³/aer
B A S F	Pentru oxidarea fracţiei C_4	V_2O_5 4 % gr. P_2O_5 10 % gr. TiO_2 86 % gr.	Granule 5 × 20 mm. Suprafaţă specifică : 2—10 m²/g	Temperatura 380—400°C. Randament în anhidridă maleică : 90 % gr
Petrotex	Pentru oxidarea fracţiei C_4	V 1 at gr. P 1—2 at gr, K 0,003 — 0,125 at gr. Suport : alund	—	Temperatura : 480°C. Randament în anhidridă maleică : 87 % gr
U.R.S.S.	Oxidarea benzenului	V_2O_5 : 56,4 % MoO_3 : 27,9 % Co_2O_3 : 4,6 % Na : 1,1 % Suport : corindon	Porozitatea catalizatorului : 0,7 — 9 %	Randament în anhidridă maleică : 75 % gr
U.C.B.	Oxidarea butanului	V 1 at.gr. P 1,10 at.gr. Co 0,19 at.gr. Suport : inert (carborund, alund)	Granule cu diametrul de 9 mm pentru strat fix şi particule de 10 — 150 μm pentru strat fluidizat	1 — 2 % vol. butan în aer. Temperatura 405°C. Timp de contact : 3,5 s. Randament în anhidridă maleică : 1,014 kg/kg butan
The Standard Oil Co.	Oxidarea butanului	$V_1P_{1,15}U_{0,20}$ $W_{0,05}O_x$	—	Temperatura : 470°C. 1,1 % mol. *n*-butan în aer. Randament în anhidridă maleică : 0,90 kg/kg butan
Takeda Chem. Ind. Ltd.	Oxidarea benzenului	V_2O_5 : 1 mol MoO_3 : 0,386 mol P_2O_5 : 0,014 mol Na_2O : 0,050 mol Ag_2O : 0,028 mol B_2O_3 : 0,017 mol Suport : inert (carborund)	Granule cu dimensiunile de 3,8 — 4,3 mm	0,95 % mol. benzen în aer. Viteza spaţială : 3 000 h^{-1}. Temperatura : 417°C. Randament în anhidridă maleică 1,01 kg/kg benzen
Harshan	Oxidarea benzenului. V—1001 E. V—1002 E	V_2O_5 6 p. MoO_3 3 p. Suport : alumină	Extrudate cu diametrul de 5 mm. Densitate în vrac : 1,13 g/cm³. Suprafaţă specifică : sub 1 m²/g	—

topite. Concentrația hidrocarburilor în aer nu poate depăși 1—2% mol. pentru a se evita limitele de explozie. Procedeele cu strat fluidizat de catalizator utilizează concentrații ale hidrocarburilor în aer de 2—4%. Activitatea optimă a catalizatorilor se situează într-un interval relativ îngust de temperaturi și anume 350—420°C. În cazul oxidării butenelor și *n*-butanului sînt necesare temperaturi de pînă la 520°C, condiții în care au loc pierderi importante de fosfor din catalizator. Menținerea catalizatorului la un nivel constant de activitate se face prin creșterea treptată a temperaturii în reactor și, în unele procedee, prin injectarea continuă, în stratul de catalizator, a unui derivat organo-fosforic. Pentru evitarea supraoxidărilor, substanța activă a catalizatorilor se depune pe suporți inerți, cu suprafața specifică mai mică de 1 m^2/g și conductibilitate termică ridicată, cum sînt carborundul și alundul. Tehnica de preparare generală aplicată este evaporarea la sec, în prezența suportului, a unei soluții care conține toate elementele active ale catalizatorului. Viața c. pentru s.a.m. este de 1—2 ani, într-un singur ciclu. Dezactivarea catalizatorului se pare că se datorește pierderilor de MoO_3 și P_2O_5 prin volatilizare. Pentru menținerea constantă a productivității reactorului, temperatura de reacție este mărită treptat, cu valori mici, de 1—2°C, în intervalul 360—420°C. Cînd randamentul în anhidridă maleică se reduce sub 70% gr., utilizarea în continuare a catalizatorului devine neeconomică și este înlocuit cu catalizator proaspăt. Reactivarea catalizatorului uzat prin impregnare cu MoO_3 restabilește numai parțial activitatea sa inițială.

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA CLORURII DE VINIL, catalizatori constituiți din cloruri metalice în soluții sau pe suport, oxizi metalici, hidroxizi alcalini care catalizează reacții de clorurare, dehidroclorurare și hidroclorurare. Sinteza clorurii de vinil este un proces catalitic complex și utilizează diferiți catalizatori în funcție de materia primă folosită. Prima sinteză a clorurii de vinil (Regnault, 1835) a constituit-o dehidroclorurarea dicloroetanului care se poate realiza în fază lichidă și în fază gazoasă. Catalizatorul utilizat în fază lichidă reprezintă o soluție de NaOH pînă la 50% în metanol sau etanol, eventual cu adaosuri de fenolați alcalini :

$$ClH_2C - CH_2Cl \rightarrow H_2C = CH - Cl + HCl$$

Pentru realizarea unor conversii mari este necesar un exces de 15 — 20% NaOH dizolvat într-o cantitate minimă de alcool, de exemplu cca 500 l metanol 100% pentru 1 tonă NaOH 100%; cantitățile mai mici încetinesc viteza de reacție. Reacția se efectuează discontinuu, într-un reactor format dintr-un vas cilindric vertical, cu manta de încălzire cu abur și agitator, la o presiune de pînă la 3 atm și temperaturi între 85 și 90°C. S-a adaptat reacția și pentru un proces continuu, introducîndu-se amestecul constituit din 1,5—4 moli dicloroetan și 1 mol NaOH în soluție, preîncălzit la 100 — 110°C, în zona de reacție menținută la 145—160°C. Procedeul de dehidroclorurare cu alcalii este astăzi abandonat din motive tehnico-economice. Dehidroclorurarea dicloroetanului în fază gazoasă se realizează catalitic, utilizînd drept catalizator clorura ferică și clorura de aluminiu, cărbune activ ca atare sau impregnat cu 10% SnO_2 sau $FeCl_2$, 30% $BaCl_2$. Conversiile obținute sînt în funcție de natura catalizatorului și de temperatură. Astfel, $FeCl_2$ și $AlCl_3$ dau conversii de 50% la 350°C, însă datorită sublimării acestora și depunerii pe părțile reci ale aparaturii, pe care o înfundă, precum și rezinificării clorurii de vinil formate pe catalizator, acesta nu este utilizat industrial. Pe cărbune activ utilizat drept c. pentru s.c. de v., activitatea acestuia crește cu temperatura de lucru, astfel că la 300 — 350°C și viteza volumară 0,31 dicloroetan/l/l catalizator·h conversia este de 50 — 60%, cu o durată de funcționare de 5—6 h, în timp ce la 480 — 520°C și viteza volumară de 0,65 — 0,70 l/l·h, conversia este de 96—98%, cu o durată de funcționare de 700 h. Cărbunele activ impregnat cu 10% SnO_2 sau $FeCl_2$ permite obținerea de conversii de 88,2% la 500°C și a unor viteze volumare de 1380 h^{-1}. Conversii de 70 — 90% și randamente de 90—95% se obțin folosind drept catalizator cărbune activ impregnat cu 30% $BaCl_2$ la 350°C în prezența a 0,5% clor.

Catalizatori pentru sinteza clorurii de vinil prin dehidroclorurarea dicloroetanului

Tip de catalizator	Condiții de operare	Eficiență
Alumină activă	250—400°C, timp de contact : 6—8 s,	Conversie : 68—78%
Cărbune activ, fără cenușă (tratare cu HNO_3, spălare cu apă)	400°C, 8 atm	Conversie : 65—70%
Cărbune activ	300—400°C, 13 atm, 1—3% Cl_2 sau O_2	Conversie : 60—65%. Randament 95%
Diatomită cu 5% săruri ($ZnCl_2$, $MgCl_2$)	300°C, timp de contact : 2,5 s.	Randament 60%
Gel de silice, alumină tratate cu HF—KF	380—420°C ; alimentare ; dicloretan — CO_2 — abur ; 1 : 1 : 3. Reactor : adiabatic.	Conversie : 47% Randament : 99%
Cloruri de Ba, Co, Ni, Sr	350—450°C ; strat mobil	Randament : 92%

Cel mai utilizat procedeu industrial actual de obținere a clorurii de vinil folosește ca materie primă etena, incluzînd etapele de obținere a dicloroetanului prin clorurarea directă a etenei sau prin clorurarea oxidativă a etenei cu acid clorhidric și aer, urmate de cracarea dicloroetanului :

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClH_2C - CH_2Cl$$
$$H_2C = CH_2 + 2HCl + 1/2\ O_2 \rightarrow ClH_2C - CH_2Cl + H_2O$$

$$ClH_2C - CH_2Cl \rightarrow H_2C = CHCl + HCl$$

Clorurarea directă a etenei se face în fază lichidă sau de vapori, utilizînd drept catalizatori amestecuri de cloruri metalice, eventual cu mici adaosuri de alchil-halogenuri, pentru micșorarea formării produșilor secundari la temperaturi de 40 — 140°C și presiuni pînă la 20 atm, în reactoare de oțel placat cu plumb, prevăzute cu manta de răcire. Oxiclorurarea etenei se realizează în fază de vapori, pe catalizatori din clorură cuproasă, pe suport de oxid de aluminiu, silicat de cupru pe silicați, la temperaturi cuprinse între 200—350°C și presiuni pînă la 14 atm, în reactoare multitubulare, cu catalizatorul în țevi răcite cu agenți termici, sau în reactoare cu catalizator în strat fluidizat. Un alt procedeu de sinteză a clorurii de vinil constă în hidroclorurarea acetilenei cu acid clorhidric :

$$HC \equiv CH + HCl \rightarrow H_2C = CHCl$$

Reacția poate fi realizată prin introducerea acetilenei într-o soluție apoasă de acid clorhidric cu adaos de $HgCl_2$, Cu_2Cl_2, $ZnCl_2$ drept catalizatori la temperatura de 50 — 100°C, ori prin trecerea unui amestec de acetilenă și acid clorhidric la 50 — 250° C, peste un catalizator solid, de exemplu : cărbune de lemn, cocs, piatră ponce etc. ; impregnat cu cloruri sau oxizi metalici, c. pentru s.c. de v. utilizați industrial în fază lichidă datează din 1927 și reprezintă o soluție de Cu_2Cl_2 cu adaos de NH_4Cl (tip Nieuwland). Utilizarea HCl în locul apei cu dizolvant pentru prepararea catalizatorului conduce la creșterea selectivității procesului. Un alt sistem catalitic conține un amestec de Cu_2Cl_2 și $MgCl_2$ în raport molar 3 : 2, la concentrații de 3,5 mol/l cu un adaos eventual de 0,18% fosfină. Sistemele catalitice menționate sînt active între 60 — 90°C și realizează randamente pînă la 99% în coloane umplute cu inele ceramice și soluții de catalizatori. Cu toate că prin acest

procedeu se obține un produs pur și sînt pierderi mici de acetilenă, dificultățile legate de îndepărtarea căldurii de reacție și acțiunea corozivă a soluției acide de catalizator au determinat abandonarea acestuia. În fază gazoasă, catalizatorul cu acțiunea cea mai selectivă este $HgCl_2$ depus pe cărbune activ. Catalizatorul se prepară prin impregnarea cărbunelui cu soluție de $HgCl_2$, în apă, acetonă sau metanol, urmată de uscare la temperaturi în jurul a 40°C. Concentrația optimă a $HgCl_2$ este de 40 — 50 g/l cărbune activ. Viața catalizatorului este determinată în mare măsură de puritatea reactanților, de umiditatea lor și de efectuarea reacției într-un regim cît mai apropiat de cel izoterm pentru micșorarea migrării $HgCl_2$ de pe suprafața catalizatorului. Proprietățile suportului, ca de exemplu : dimensiunile porilor cărbunelui activ, felul tratamentului anterior ce influențează natura chimică a suprafeței determină în mare măsură stabilitatea catalizatorului. Pentru micșorarea volatilității $HgCl_2$ s-au preparat catalizatori micști de $HgCl_2$ cu $BaCl_2$, $CaCl_2$, conținînd eventual și un polimer ca : alcool polivinilic, policaprolactamă, poliamide etc., cu rol de fixator. Pentru activarea catalizatorului de clorură de mercur se poate adăuga $CuCl_2$, $CeCl_3$, $ThCl_4$, metavanadat de amoniu, acizi fosforic, sulfuric sau cloric. Există și sisteme catalitice formate din azotat de argint și fluosilicați de cupru și zinc, depuse pe cărbune activ, sau clorură cuproasă ori cuprică pe alumină, care prezintă însă o activitate catalitică mai mică decît cei pe bază de $HgCl_2$. Sinteza cloruri de vinil se realizează la 150 — 210°C într-un reactor multitubular, confecționat din oțel, în care se introduce catalizatorul, prin spațiul intertubular circulînd agenți termici. Diametrul țevilor este de 50—55 mm, pentru prevenirea supraîncălzirilor locale, urmate de sublimarea $HgCl_2$. Reacția are loc inițial în zona superioară a masei de contact, care coboară treptat și este urmărită prin controlul temperaturii în lungul reactorului. Catalizatorul se consideră epuizat cînd zona de reacție se deplasează în zona inferioară a reactorului, iar $HgCl_2$ se reduce la un conținut de 2 — 2,5 %. Catalizatorul uzat nu se regenerează. Hidroclorurarea acetilenei în fază gazoasă se poate efectua și cu catalizator menținut în strat fluidizat, la o viteză volumară optimă de 200 — 300 h^{-1}, cu un randament de 80 — 94 % și o conversie de 94 — 99 %. Procedeul echilibrat de fabricare a clorurii de vinil din amestec de etenă și acetilenă, care utilizează aceste materii prime diluate, reducînd cheltuielile legate de concentrarea lor pentru procedeele descrise anterior, decurge în trei etape :

$$H_2C = CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClH_2C - CH_2Cl$$

$$ClH_2C - CH_2Cl \xrightarrow{477-504°C} H_2C = CHCl + HCl$$

$$HC \equiv CH + HCl \rightarrow H_2C = CHCl$$

Clorurarea etilenei se efectuează în soluție de dicloroetan, utilizînd drept catalizator $FeCl_3$ la 4—5 atm și 50 — 70°C, iar hidroclorurarea acetilenei este catalizată de $HgCl_2$ la temperatura de 120 — 180°C. Alți **c. pentru s.c. de v.** constau din săruri topite ale unor metale multivalente ca clorura de cupru sau de fier, cu adaosuri de cloruri de Na, K, Li, Zn, Ag, Ta nevolatile, în scopul reducerii punctului de topire și sînt utilizați în oxiclorurarea hidrocarburilor alifatice saturate cu 1—4 atomi de carbon, la temperaturi între 260 și 593°C, presiuni între 0 și 34 atm și timp de contact între 1 și 60 s :

$$H_3C - CH_3 + HCl + O_2 \rightarrow H_2C = CHCl + 2\,H_2O$$

În literatura de brevete se mai menționează și alți **c. pentru s. c. de v.** cum ar fi, de exemplu, un amestec de clorură de paladiu, clorură ferică și clorură de sodiu sau potasiu, în proporție de 1 : 1 : 1, pe un suport de Al_2O_3, în procesul de oxiclorurare a etenei, la 260 —270°C, sau $PdCl_2$ cu adaosuri de FK depusă pe γ-Al_2O_3, pornind de la halogenoetan la 250—400°C.

Principalele tipuri de catalizatori utilizați industrial *Tabelul 1*

Producător	Tip de catalizator	Compoziție chimică	Caracteristici de bază	Condiții de operare Performanțe
1	2	3	4	5
Catalysts and Chemicals International	Palladium C 31—8	Paladiu. Suport alumină.	Extrudate cu diametrul de 12 mm. Densitate în vrac : 0,48±0,08 g/cm³.	Temperatura 120—200°C. Utilizat în procesul Goodrich de oxiclorurare
	Cooper C—72—1	$CuCl_2$ promotat cu Na sau K. Suport : alumină	Pulbere ; tablete	Ca pulbere : strat fluidizat ; ca tablete : strat fix. Oxiclorurarea etenei la dicloroetan și piroliză la clorură de vinil.
Harshaw	Cooper Cu—0804. T	Cu = 7,7 % gr. Suport : alumină activă	Tablete cu diametrul de 6 mm. Supraf. specifică : 100 m²/g. Rezist. mecanică : 8 kg/cm²	Oxiclorurarea etenei. Utilizat drept catalizator de clorurare
	Coopper Cu—0905 P	$CuCl_2$ = 10 % gr. Suport : alumină activă	Pulbere. Supraf. specifică : 180 m²/g. Densitatea în vrac : 0,96 g/cm³	Oxiclorurarea etenei.
	Coopper Cu—0905. T	$CuCl_2$ = 10 % gr. Suport : alumină activă	Tablete cu diametrul 3 mm. Suprafață specifică : 59 m²/g. Densitate în vrac : 0,96 g/cm³. Rezistență mec. : 5 kg/cm².	Oxiclorurarea etenei.
BASF	Mercuric chloride BASF—S—9—10	$HgCl_2$ = 10 % gr. Suport : cărbune activ	Extrudate cu diametrul 4 mm. Densitate în vrac : 0,42 g/cm³.	Temperatura : 100—200 °C. Hidroclorurarea acetilenei. Compușii cu S și P sînt otrăvuri pentru acest tip de catalizator
VEB Chemische Werke Buna	Mercuric chloride VC—Kontakt	$HgCl_2$ min.6 % Suport : cărbune activ	Extrudate cu diametrul 4 mm. Densitate în vrac : 0,5—0,6 g/cm³.	Hidroclorurarea acetilenei în fază gazoasă.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5
Calsicat Division	Mercuric chloride cod 171 ; 172 ; 175	$HgCl_2$ = 10—12% gr. Suport : carbon	Pulbere : 4—6 mesh	Hidroclorurarea acetilenei
Harshaw	Mercuric chloride G. 0301 ; G.04—10	$HgCl_2$ ~ 10% gr. Suport : cărbune activ.	Granule : extrudate. Diametrul 4—10 mm.	Hidroclorurarea acetilenei. Cărbunele activ provenit din : coji de nucă, cărbune sau cocs petrolier.
Montedison S.p.A.	Mercuric chloride MGV—2	$HgCl_2$ 10% gr. Cărbune activ : 90% gr. Cu <20 ppm : alte metale grele <0,2 ppm	Tablete cu diametrul 4 mm, înălțime 0—0 mm, densitate în vrac : 0,42—0,43 g/cm³. Supraf. specifică : 1100 m²/g. Volum de pori : 1,0—1,1 cm³/g.	Temperatura 100—250 °C. Presiune : 1—2 atm. Durată : 4 luni. Viteză spațială : ⩾ 130 h^{-1}. Hidroclorurarea acetilenei.
Houdry	Mercuric chloride H—7701	$HgCl_2$ 10% gr. Suport : mangal	Extrudate cu diametrul 4 mm. Lung. 3—7 mm. Densitate în vrac : 0,43 g/cm³. Supraf. specifică : 800—1000 m²/g. Volum de pori : 1 cm³/g.	Hidroclorurarea acetilenei
Strem Chemicals Incorporated	Mercury 80207	$HgCl_2$ 9—11 %gr. Suport : carbon	Granule cu diametrul 4 × 8 mm. Supraf. specifică : 60 m²/g	Hidroclorurarea acetilenei

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA ETILENGLICOLULUI DIN OXID DE CARBON, amestecuri complexe de substanțe care catalizează selectiv reacția de hidrogenare a oxidului de carbon la etilenglicol sau reacția de carbonilare a formaldehidei la aldehidă glicolică sau acid glicolic — intermediari care prin hidrogenare formează etilenglicol. Aceste noi căi reprezintă alternative la procedeele bazate pe etena din produse petroliere *(v. și Oxid de etilenă)*.

Materiile prime fiind ieftine și disponibile în cantități mari, tehnologiile de obținere ale etilenglicolului din gaz de sinteză sînt atractive din punct de vedere economic și au fost dezvoltate pînă la scară industrială, în cîteva variante, care se deosebesc prin etapele tehnologiei.

Procesul Chevron realizează carbonilarea selectivă a aldehidei formice la acid glicolic, urmată de esterificarea acidului și hidrogenarea esterului metilic la etilenglicol, în următoarea succesiune de reacții :

$$CO + 2\,H_2 \rightarrow CH_3OH$$

$$CH_3OH \rightarrow HCHO + H_2$$

$$HCHO + CO + H_2O \rightarrow HO-CH_2-COOH$$

$$HO-CH_2-COOH + CH_3OH \rightarrow HO-CH_2-COOCH_3 + H_2O$$

$$HO-CH_2-COOCH_3 + 2H_2 \rightarrow HO-CH_2-CH_2-OH + CH_3OH$$

Procesul Union Carbide realizează transformarea directă a gazului de sinteză la etilenglicol, în cataliză omogenă, pe clusteri de Rh.

Procesul Mitsubishi are la bază reacția de carbonilare a formaldehidei direct la etilenglicol, la 160°C și 180 atm :

$$HCHO + CO + 2H_2 \rightarrow HO-CH_2-CH_2-OH$$

Varianta Osaka obține esterul glicolic pe catalizatori pe bază de carbonil de cupru, la presiunea și temperatura mediului ambiant.

Procedeul Atlantic Richfield utilizează catalizatori de paladiu și următoarea succesiune de reacții : metanol (ca acetal) + CO → dimetiloxalat → etilenglicol.

Numeroase cercetări sînt în curs de desfășurare, în principal în scopul reducerii presiunii de lucru și creșterii selectivității globale în etilenglicol prin perfecționarea sistemelor catalitice. **Principalele tipuri de c. pentru s.c. din o. de c.** cercetate sînt prezentate în tabelul 1. Majoritatea catalizatorilor descriși în literatură au la bază compuși de cobalt, rhodiu și ruteniu. Se remarcă presiunile mari și foarte mari, care în unele cazuri depășesc 1 000 atm necesare pentru sinteza etilenglicolului din oxid de carbon. Prepararea catalizatorilor activi în reacția de sinteză a etilenglicolului din CO este în general complicată. Astfel, de exemplu, un cluster de Rh activ în acest proces se obține prin încălzirea rhodiu-dicarbonil-acetil acetonatului, $Rh(CO)_2AcAc$, cu $P(C_6H_5)_3$ și $CsOC_4H_9$, în prezență de CO + H_2 1 : 1 în soluție de tetraglimă, $CH_3(OCH_2CH_2)_4OCH_3$, la 140 — 160°C și 280—350 atm. Dacă 1,5 mmoli din clusterul obținut se dizolvă în 7 mmoli *N*-metilmorfolină în 75 ml solvent organic și se adaugă 1 mol CO + H_2 timp de 1,3 h la 260°C și 1050 atm se obțin 0,13 moli etilenglicol/l·h, cu o recuperare a Rh de 95%. Datorită prețului ridicat al metalelor active în reacția de sinteză a etilenglicolului, recuperarea componentei metalice a catalizatorului a fost atent cercetată. Astfel, un volum produs de reacție care conține 2430 ppm Rh, se extrage cu un volum diclorometan și 2 volume apă. Rezultă o fază organică care conține 800 ppm Rh și o fază apoasă în care etilenglicolul s-a repartizat practic cantitativ. Recuperarea Rh este de 99,4%. S-a constatat de asemenea că activitatea clusterilor de Rh sau Ru crește mult prin încapsularea lor în materiale-suport cu dimensiuni de pori potrivite. Pe acest tip de catalizatori selectivitatea în etilenglicol este de 95%, iar presiunile pot fi reduse pînă la 100 atm.

Tabelul 1

Principalele sisteme catalitice active în reacțiile de sinteză a etilenglicolului din oxid de carbon

Catalizator	Promotor	Activator, ligand	Mediul de reacție	Condiții de lucru	Reacția	Produși de reacție; performanțe
1	2	3	4	5	6	7
Acid fluorhidric	—	—	Soluție	—	$CH_2O + CO + H_2$	Acid glicolic
$Co_2(CO)_8$	—	—	În soluție de toluen	190°C; 200 atm	$CH_2O + CO + H_2$	76,4% eter glicolic
$Co_2(CO)_8$	Rh_2O_3	—	Soluție în etanol sau metanol	100—200°C; 69—690 atm	$CH_2O + CO + H_2$	Etilenglicol și eter glicolic
$Co_2(CO)_8$	—	Compuși ai P, As, Sb, $(C_4H_9)_3P$	Soluție în dioxan	160°C; 180 atm	$CH_2O + CO + H_2$	55,9 % conversie CH_2O; 36,1 % selectivitate în etilenglicol
$Rh(CO)_2$ acetilacetonat	Formiat de cesiu; Iod	2-hidroxipiridină; Fenilsilan; Borat de triizopropilamină	Omogen	220°C; 420—560 atm	$CO + H_2$	4,25 g/oră tilenglicol; 1,66 g/oră metanol
$Rh(CO)_2$ acetilacetonat	Cs^+	$VO(CH_3COO)_3$ VO (acetilacetonat)$_3$ Trietilvanadat	Soluție în tetraglimă sau sulfolan	220°C; 570 atm	$CO + H_2$	1,9 g/oră etilenglicol; 0,24 g/oră propilenglicol; 2,85 g/oră metanol; 0,19 g/oră propanol
$Rh(CO)_2$ acetilacetonat (112 g Rh)	Cs^+	$(C_6H_5)_3PO$	Soluție în *N*-metilmorfolină	260°C; 570—1050 atm	$CO + H_2$	4,5 moli/oră etilenglicol
Clusteri de tip $Cs[Rh_9P(CO)_{21}]$	—	—	Soluție în *N*-metilmorfolină	260°C; 1050 atm	$CO + H_2$	0,13 moli/oră etilenglicol
Complecși ai $MoH_3[PCH_3(C_6H_5)_2]_3^+$ $WH_5[PCH_3(C_6H_5)_2]^+$ cu $[Rh_{12}(CO)_{34}]^-$ sau $[Co(CO)_4]^-$	—	—	Omogen	25—200°C; 5—100 atm	$CO + H_2$	Etilenglicol
Cluster de carbonilcarbură de Rh $Cs[Rh(CO)_{15}C]$	—	Piridină 4-metilmorfolină	Omogen	240—280°C; 280—1120 atm	$CO + H_2$	Etilenglicol; metanol
$Ru(CO)_{12}$	—	NaI	Soluție în sulfolan	230°C; 365 atm	$CO + H_2$	0,17 g/oră etilenglicol; 6,49 g/oră metanol; 0,3 g/oră etanol
Ruteniu	—	$(C_6H_5)_3P$	Omogen	265°C; 1050 atm	$CH_2O + CO + H_2$	Acid oxalic; acid glicolic; etilenglicol
$Ru_3(CO)_{12}$	—	—	Soluție în acid acetic	260°C; 100—340 atm	$CO + H_2$	Eter al etilenglicolului; acetat de metil.
Ru(acetilacetonat)$_3$	—	2-hidroxipiridină	Soluție în propanol	230°C; 1800 atm	$CO + H_2$	După 3h de reacție produsul obținut conține 66% etilenglicol și 16 % metanol
Ru(acetilacetonat)$_3$	—	$(C_4H_9)P^+Br^-$	În topitură	220°C; 450 atm	$CO + H_2$	Alchilenglicoli și eterii lor
RuO_2	—	$(C_4H_9)_4P^+Br^-$	În topitură	—	$CO + H_2$	Etilenglicol

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7
$Ru[P(C_6H_5)_3]Cl$	—	Pirocatechină	În soluție de tetraglimă	210°C; 450 atm	$CO + H_2$	11% selectivitate în etilenglicol. Alcooli C_1-C_2; formiat de metil
Ru(acetil-acetonat)$_3$ + + [$Rh(CH_3COO)_4 \cdot 2CH_3OH$]Bipiridil	—	—	Omogen	230°C; 365 atm	$CO + H_2$	131,2 g/oră etilenglicol; 52,4 g/oră diacetat de etilenglicol; 93,7 g/oră acetat de metil; 20,7 g/oră acetat de etil

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA METANOLULUI, amestec de oxizi metalici care catalizează selectiv reacția de hidrogenare a oxizilor de carbon la metanol. Din numărul mare de reacții termodinamic posibile la hidrogenarea oxizilor de carbon, sinteza metanolului este în mai mică măsură favorizată, comparativ cu alte procese, cum este formarea metanului. Din această cauză realizarea catalizatorului pe bază de oxizi de zinc și crom, de către Mittasch în 1923, pe care metanolul se formează cu selectivități mai mari de 95%, este considerată și în prezent ca o realizare tehnică de excepție. Pentru obținerea de randamente practice cu acest catalizator, este necesar să se lucreze la temperaturi și presiuni mari, și anume 400°C și 300—400 atm. Cîțiva ani mai tîrziu, G. Natta demonstrează activitatea catalitică remarcabilă a minereului smithsonit, un carbonat de zinc natural. În 1932, Dolgov și Karpov au realizat catalizatorul 8 $ZnO + Cr_2O_3 + CrO_3$, deosebit de activ în reacția de sinteză a metanolului. În aceeași perioadă s-a stabilit posibilitatea activării catalizatorului pe bază de zinc-crom cu adaosuri de cupru, mangan sau vanadiu. Catalizatorii cu conținut de cupru s-au dovedit foarte activi la temperaturi sub 260°C și presiuni sub 50 atm, însă sensibilitatea la otrăvirea cu compuși de sulf era ridicată. Adaosurile alcaline favorizează formarea alcoolilor superiori, în timp ce fierul, fără a fi o otravă propriu-zisă, modifică selectivitatea catalizatorului prin favorizarea reacției de formare a metanului și de asemenea formarea cocsului, prin reacția Boudouard. Prezența constantă a dimetileterului în produsele de reacție a fost explicată prin existența, în circuitul de sinteză, a unor componente cu acțiune deshidratantă, cum este aluminiul, argila sau kieselguhrul. Același efect a fost observat cînd în catalizator s-a adăugat de la început alumină activă Cu toate acestea, în 1965, firma I.C.I. realizează un catalizator industrial, pe bază de $Zn - Cu - Al_2O_3$, utilizat în varianta de proces la presiune medie (50 atm), care a reprezentat una din cele mai importante perfecționări ale tehnologiei (v. și *Metanol*). C. pentru s.m. au un ciclu relativ lung de funcționare, de aproximativ 2 ani, și nu necesită regenerări pe parcursul exploatării sale.

Inițial catalizatorul a fost obținut prin impregnarea granulelor de ZnO cu acid cromic. Forme mai active se obțin însă prin coprecipitare, activitate mai bună se obține prin precipitare cu carbonat de sodiu comparativ cu precipitarea cu amoniac. Activitatea oxidului de zinc poate fi mult mărită dacă este preparat prin descompunerea carbonatului bazic de zinc în prezența vaporilor de metanol. De asemenea catalizatorii preparați prin impregnarea oxidului de zinc în suspensie apoasă cu acid cromic s-au dovedit a fi deosebit de activi. Rezultate bune se obțin și dacă se utilizează hidroxizi proaspeți de cupru și zinc, care după amestecare și fasonare se reduc sub un control riguros cu gaz de sinteză (Iwabuchi, 1962). În practică se utilizează de preferință catalizatori de formă cilindrică, obținuți prin presare, și care au diametrul egal cu lungimea. Presiunea la care se face presarea influențează activitatea catalizatorilor; din această cauză se impune un control riguros al acestui parametru în funcție de materiile prime utilizate. Există de asemenea variante industriale de c. pentru s.m. fasonați sub formă de inele Rashig sau de extrudate cilindrice. C. pentru s.m. sînt utilizați numai în reactoare cu strat fix de catalizator, prevăzute cu sisteme eficiente de preluare a căldurii de reacție.

Tabelul 1

Principalele tipuri de catalizatori pentru sinteza metanolului utilizați industrial

Producător	Tip de catalizator	Compoziție chimică	Caracteristici de bază	Condiții de operare. Performanțe
1	2	3	4	5
BASF	Zn BASF S-5 — 10	Compoziție % gr. ZnO : 70 CrO_3 : 29 Na, Fe sub 0,05 K sub 0,02 Ni, Mn sub 0,005	Tablete sau inele de 5 × 5 sau 9 × 5 mm. Densitate în vrac: 1,70—1,85 g/cm³. Suprafața specifică: 100 m²/g (după reducere). Volum de pori: 0,2 cm³/g	Temperatura 300—400°C. Presiunea peste 200 atm
C.C.I.	Zn—Cr C 70—2	Amestec de oxizi de zinc și crom	—	Temperatura 340—400°C. Presiunea 210—350 atm
	Cupru C—70—2	Pe bază de cupru	—	Temperatura 220—300°C. Presiunea: 20—200 atm

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5
Harshaw	Zn—0302. T Zn—0308. T	ZnO : 74 %gr. $Cr\ O_3$: 23 % gr. Forma redusă a lui Zn. 0302. T	Tablete cu diametrul de 4,6 sau 9 mm.	Temperatura : 300—400°C Presiunea : 250—400 atm
I.C.I.	ICI—25	Amestec de oxizi de zinc şi crom	Tablete 4 × 4 mm	Sinteza metanolului la presiune ridicată
VEB-Leuna Werke	Kontakt—617 Kontakt—618	Amestec de oxizi de zinc şi crom	Tablete cu diametrul de 5 şi 9 mm. Densitate în vrac : 1,3—1,4 g/cm³. Suprafaţa specifică : 140 m²/g.	Temperatura : 320—390°C. Presiunea : 200—300 atm. Viteza spaţială : 15 000 — 50 000 h^{-1}
Montedison	Zn—Cr QF—4	Amestec omogen de $ZnO+Cr_2O_3$	Tablete, inele cu dimensiunile de 5—10,10 × ×4 mm. Densitate în vrac : 1,6—1,7 g/cm³. Volum de pori : 0,23—0,25 cm³/g	Temperatura : 300—400°C. Presiunea : 200—400 atm Viteza spaţială : 15 000 — 40 000 h^{-1}. 1 m³ catalizator produce 25 000 t metanol
Procatalyse	Zn—Cr BZC—21	Amestec de oxizi de zinc şi crom	Tablete cu diametrul de 10—12 mm şi lungimea 7 mm. Densitate în vrac : 1,5 g/cm³. Suprafaţă specifică : 40—50 m²/g. Volum de pori : 0,09—0,12 cm³/g.	Temperatura : 360 — 400 °C. Presiunea : 200—400 atm. Viteza spaţială : 20 000 — 25 000 h^{-1}
Haldor-Topsoe	SMK R.	Amestec de oxizi de zinc şi crom	Cilindri sau inele cu diametrul de 5,7 — 10 × 4 mm şi lungimea 5,7 sau 10 mm. Densitatea în vrac : 1,45—1,28 g/cm³.	Temperatura : 330—400°C. Presiunea : 200—400 atm. Viteza spaţială : 20 000 — 50 000 h^{-1}
	LMK	—	Cilindri cu dimensiunile 4,5 × 4,5 sau 6 × 6 mm. Densitate în vrac : 1,2 g/cm³.	Temperatura : 220—270°C
Ube — Japonia	MCC_1	74 % ZnO 22 % Cr_2O_3 4 % activatori	—	Sinteza metanolului la presiune ridicată
	MSC_2	33,8 % Cu 43,2 % ZnO 20,2 % Cr_2O_3 28 % Pd	—	Sinteza metanolului la presiune joasă. Catalizatorul este activ la 270°C şi 21 atm.

CATALIZATORI PENTRU SINTEZA NITRILULUI ACRILIC, amestec complex de oxizi metalici, care catalizează reacţia de amonoliză oxidativă a propenei :

$$C_3H_6 + NH_3 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CN + 3\ H_2O$$

Ca produşi secundari se formează acidul cianhidric, acetonitrilul, acroleina, acetona, de asemenea parţial propena este oxidată la CO, CO_2 şi H_2O.

Procedeul dezvoltat industrial de firma Sohio în 1962 a utilizat catalizatorul pe bază de $Bi_2O_3 - MoO_3$. În prezent se cunosc numeroase date asupra acestui sistem catalitic, care formează 3 faze distincte, α, β şi γ, dintre care activitate catalitică optimă prezintă faza β, în care raportul atomic Bi : Mo este de 1 : 1 (Gelbstein, 1965). Selectivitatea în nitril acrilic a acestui catalizator nu a depăşit 40 % şi cercetările mai vechi păreau să indice că acest catalizator este în mică măsură sensibil la promotare cu elemente străine. În 1965 Sohio realizează un nou catalizator pe bază de U — Sb, cu selectivitate sensibil crescută, pentru ca, în 1970, aceeaşi firmă să realizeze catalizatorul multifuncţional C-41, cu compoziţia (% gr.) K : 0,07 ; Fe : 3,20, Ni : 2,80 ; Co : 5,10 ; Bi : 4,00 ; P : 0,30 ; Mo : 20,50, restul pînă la 100 % oxigen pentru saturarea valenţelor elementelor constituente şi supor-

tul de SiO_2. Selectivităţile realizate pe acest catalizator ajung la 70 % mol. acrilonitril. În ultimii ani numeroase firme industriale au realizat catalizatori pe care se obţin selectivităţi în nitril acrilic de peste 80 % la conversii ale propenei de 97 — 98 %, ceea ce revine la randamente în nitril acrilic, la o singură trecere, de pînă la 83 % molare, limită dificil de depăşit în continuare. Încercările de amonoliză oxidativă dehidrogenantă a propanului la nitril acrilic pe catalizatori constituiţi în general din stibiaţi metalici nu au depăşit etapa de laborator. Acest procedeu necesită cocatalizatori în faza de vapori de tip halogenuri de alchil.

Catalizatorul se utilizează în strat fluidizat, sistem care permite îndepărtarea eficientă a căldurii de reacţie şi evită supraîncălzirile locale, care ar duce la sinterizarea catalizatorului şi implicit la pierderea activităţii catalitice. În condiţii normale de lucru, şi anume presiunea 1—3 atm, temperatura 420 — 490°C şi timpul de contact 2—4 s, c. pentru s.n.a. au ciclu lung de funcţionare, care asigură o producţie de 1 000 — 2 000 t nitril acrilic pe tona de catalizator, motiv pentru care acest tip de catalizator nu se regenerează. Principala cauză a dezactivării se pare că este pierderea Mo. C. pentru s.n.a. au densităţi în vrac mari, în jur de 1 g/cm³, şi proprietăţi bune de fluidizare şi curgere la dimensiuni ale microsferelor cuprinse între 10 şi 80 μm. Pierderile prin antrenare ale catalizatorului sînt uşor de evitat, ceea ce contribuie de asemenea la durata lor lungă de funcţionare, care poate să depăşească 2 ani. Dezactivarea catalizatorului prin sinterizare poate interveni la depăşirile accidentale de temperatură.

Tabelul 1

Principalele tipuri de catalizatori pentru sinteza nitrilului acrilic utilizaţi industrial

Producător	Tip de catalizator	Compoziţia chimică	Caracteristici de bază	Condiţii de operare. Performanţe
1	2	3	4	5
U.B.E.		$Mo_a\ Co_b\ Fe_c\ Bi_d\ X_e\ O_f$ X = V sau Te Optim : $a:b:c:d:e\ f =$ 10 : 7 : 2 : 0,2 : 0,1 : 51	Microsferic	Temperatura 400°C. Conversia maximă la nitril acrilic, 85,1 % mol.
		$Mo_a\ Co_b\ Fe_c\ X_d\ O_e$ X = Ca, W, Cr, Zr, Ti Zn, Mn, Sn Optim : $a:b:c:d =$ 12 : 7 : 3,1 : 0,1	Microsferic	Conversia maximă la nitril acrilic 84,8 % mol.
		$Mo_a\ Co_b\ Ni_c\ Fe_d\ Bi_e \cdot X_f\ Ti_g O_h$ X = V sau Te Optim : $a:b:c:d:e:f:g =$ 10 : 5 : 2 : 2 : 0,2 : 0,1 : : 0,15	Microsferic	Temperatura : 400°C. Timp de contact 1,7 s. Conversia maximă la nitril acrilic 85,7 % mol.
Asahi		$A_a\ Mo\ Bi_b\ Fe_f\ Na_n \cdot P \cdot q \cdot Q_q$ A = K, Rb sau Cs. Suport : SiO_2	Microsferic	Timp de contact 3,3 s. Conversia maximă la nitril acrilic 84,2 % mol.
Snam-Progetti		$W_a\ Bi_b \cdot Fe_c O_d$ $a = 1,\ b = 0,04 - 0,8$ $c = 0,08 - 0,8$ $d = 2,5 - 9,5$ Suport : SiO_2	Granule 65—120 meshi	Temperatura 490°C. Conversia maximă la nitril acilic 71,6 % mol.
Gulf Research		$U\ Sb_a\ X_b Y_c\ O_d$ X = Ti, Zr, Hf Y = Mo, V $a = 1,35 - 2,75$ $b = 0,25 - 1,65$ $d = 8 - 12$ $c = ,050 - 0,25$ Suport : SiO_2	Microsferic	Temperatura 475°C. Timp de contact : 1,7 s. Conversia la nitril acrilic : 86,0 % mol.
Ketjen-Catalysts	Bi—Mo A	Compoziţia % gr. Mo : 14,8 ± 1. Bi : 24,1 ± 0,1 P : 0,30 ± 0,05 $Si\ O_2$: 23,4 ± 1. Suport : silice	Microsfere. Densitate în vrac : 0,8 — 1,0 g/cm³. Suprafaţă specifică : 50—70 m²/g. Volum de pori : 0,18 — 0,25 cm³/g	
VEB-Leuna Werke	KONTAKT-0421	Amestec de oxizi de Bi, Mo şi Si.	Microsfere. Densitate în vrac : 1 g/cm³.	Temperatură 430—500°C. Presiune : 1—3 atm.

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5
Sohio	C—21	$Bi_9PMo_{12}O_{52}$ Depus în proporţie de 50 % pe SiO_2.	Microsfere ;40—100 um. Densitate în vrac 1,1 g/cm³	Temperatura = 750° F. Timp de contact : 2,9 s. Conversia la nitril acrilic 39,9 % mol
	C—31	$Fe_{4,5}$; $Bi_{4,5}$; $PMo_{12}O_{52}$. Depus în proporţie de 50 % pe SiO_2.	Microsferic.	Temperatura = 750°F. Timp de contact 2,9 s. Conversia la nitril acrilic 44,1 % mol
	C—41	50 % $(Bi_2Mo_3O_{12})$ $\frac{1}{2}$ · $(K_{0,1}\ Ni_{2,5}\ Co_{4,5}\ Fe_3\ P_{0,5}\ Mo_{10,5}\ Ox)$ + 50 % SiO_2.	Microsferic.	Conversia la nitril acrilic 70 % mol. Consum de catalizator : 1 kg/t nitril acrilic.
	C—491	$Mg_{4,5} \cdot Ni_{2,5}\ Fe_3\ Bi\ P_{0,5} \cdot Mo_{12}O_{51}$ Depus pe suport de SiO_2.	Microsferic.	Conversia la nitril acrilic 76 %. Consum de catalizator 0,5 kg/t nitril acrilic.
Mitsubishi	NS—733 B/BF	—	Microsferic.	Conversia la nitril acrilic 75,6 %. Consum de catalizator 1 kg/t nitril acrilic.
U.R.S.S.	I.K.—9—7—	Amestec de molibdaţi şi elemente tranziţionale. Depus pe SiO_2 în proporţie de 50 %.	Dimensiunile microsferelor — sub 40/μm = 5—15 % — 40—80 μm=40—45 % — peste 100 μm=2 — 3 % Densitate în vrac : 1,0—1,05g/cm³. Volum pori : 0,25 cm³/g Supr. spec. : 30 m²/g.	Viteza spaţială : 300 h^{-1}. Temperatura = 435°C. Conversia propenei 93,0 %. Select. la NA = 79,5 %

CATALIZĂ, fenomen de accelerare a reacţiilor chimice, termodinamic posibile, prin activarea reactanţilor, sub influenţa unor substanţe denumite catalizatori (v. *Catalizatori*) care intră în interacţie chimică intermediară cu participanţii la reacţie.

În perioada timpurie de dezvoltare a ştiinţei chimice s-a observat şi studiat influenţa unor substanţe asupra vitezei transformărilor chimice, fără ca acestea să se consume în reacţia respectivă. Acest gen de observaţii se referă la : influenţa oxizilor de azot asupra oxidării dioxidului de sulf (1806) ; esterificarea acizilor organici în prezenţa unor cantităţi mici de acizi minerali (1782) ; transformarea amidonului în zahăr în prezenţa acizilor diluaţi (1811) ; descompunerea apei oxigenate sub acţiunea unor metale (1813 — 1828) ; oxidarea vaporilor de alcool etilic în prezenţa platinei (1817) ; formarea eterului dietilic din alcool în prezenţa acidului sulfuric (1833) ; hidrogenarea etenei în prezenţa platinei (1844) etc. Mitscherlich a fost primul care a descoperit trăsătura comună a acestor fenomene, pe care le-a denumit *„de contact"*. Mai tîrziu, Berzelius (1835) a propus pentru fenomenele analizate termenul de *„cataliză"*, de la cuvîntul grecesc *„καταπνδνς"* — descompunere.

Reacţia catalizată decurge cu o viteză mărită comparativ cu reacţia în absenţa catalizatorului. Catalizatorul nu se consumă în procesul catalitic. Cantitatea de reactant care participă la reacţie în prezenţa catalizatorului nu este limitată de relaţii stoechiometrice şi poate fi foarte mare. În procesele catalitice industriale, cantităţi mici de catalizator înlesnesc transformarea unor cantităţi importante de reactanţi. Astfel, o parte în greutate de catalizator produce 10^4 părţi în greutate de acid sulfuric ; 10^6 părţi acid azotic prin oxidarea amoniacului ; 10^3 părţi de anhidridă ftalică prin oxidarea *o*-xilenului. Deci acţiunea catalitică nu este determinată de variaţia energiei libere a catalizatorului, care rămîne nemodificată, şi de aceea în reacţiile reversibile catalizatorul accelerează atingerea echilibrului fără să-l deplaseze. Atunci cînd, pentru o anumită transformare chimică, sînt posibile mai multe căi de reacţie, termodinamic posibile, catalizatorul poate să accelereze, în mod selectiv, numai o singură reacţie, care să asigure formarea, cu randamente mari a produsului principal. Această particularitate a catalizei, denumită „selectivitate", conduce, de obicei, la scăderea temperaturii de reacţie şi la eliminarea totală sau parţială a reacţiilor secundare, consumatoare de reactant, de materie primă.

După starea fizică, c. clasică se împarte în *omogenă* şi *heterogenă*. În c. omogenă, catalizatorul şi reactanţii se găsesc în sistemul de reacţie în aceeaşi fază (gaz-gaz ; lichid-lichid) ; în c. heterogenă reactantul şi catalizatorul se găsesc în faze diferite, conform cu următoarele sisteme binare frecvent întîlnite în practică :

Reactanţi : G L G L G L
Catalizator : G L S S L G

unde : S — solid ; L — lichid ; G — gaz.

O grupă specială cuprinde procesele caracteristice c. *enzimatice* (biocatalizei), care utilizează drept catalizatori enzime naturale, în fază omogenă cu reactantul, sau în sisteme heterogene, cu enzime imobilizate pe suporturi solide. O subgrupă în această clasificare o formează c. *heterogenă-omogenă*, în care funcţia catalizatorului solid constă în a forma particule active (protoni sau radicali) prin transformarea moleculelor de reactant. Aceste particule trec de pe suprafaţa catalizatorului în volum şi iniţiază reacţii în lanţ. În practica industrială s-au impus în principal procesele catalitice heterogene.

Cataliza heterogenă

Accelerarea reacţiilor chimice în prezenţa catalizatorilor solizi, respectiv creşterea vitezei de reacţie poate fi explicată prin analiza comparativă a particularităţilor generale de decurgere a reacţiilor necatalizate şi catalizate. Să considerăm reacţia simplă : $A + B \rightarrow AB^* \rightarrow AB$ (1)

Pentru ca reacţia să se producă, moleculele de reactant trebuie să posede o rezervă de energie, să se apropie pînă la contact, cînd se formează o stare de tranziţie AB^*, sau „complexul activat". Energetic, complexul activat al reacţiei se situează pe nivelul cel mai înalt, pe aşa-numita barieră energetică a sistemului, după cum rezultă din diagrama energetică a reacţiei necatalizată şi catalizată.

Energia complexului activ depăşeşte energia particulelor iniţiale cu o mărime E, energia stării de tranziţie, sau energia de activare a reacţiei chimice. Acţiunea de accelerare a catalizatorului (în c. heterogenă sau omogenă), creşterea vitezei de reacţie constă în micşorarea energiei de activare, acţiune care este determinată de faptul că reacţia catalitică se petrece în mai multe stadii (etape) elementare intermediare. Reacţia (1) în absenţa şi în prezenţa catalizatorului se produce după

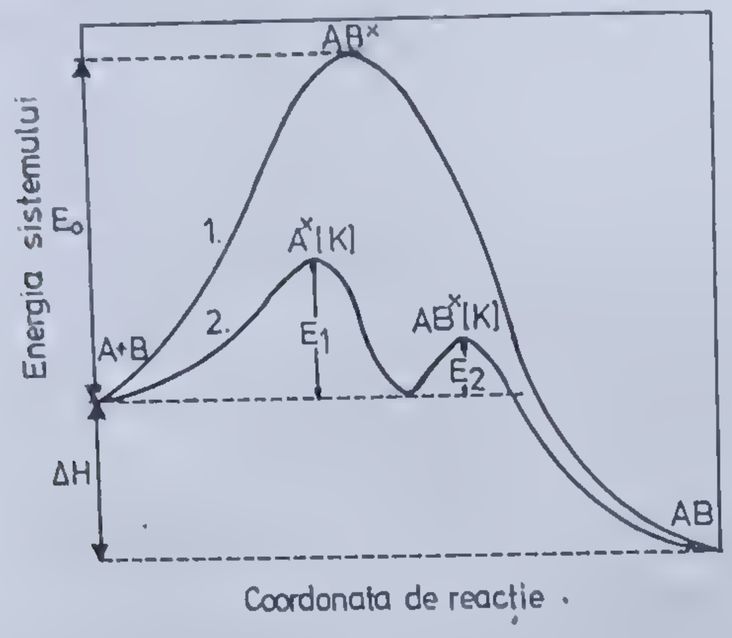


Fig. 1. Diagrama energiei potenţiale a unei reacţii:
1 — reacţie necatalizată; 2 — reacţie catalizată.

schema de mai jos şi reprezentarea din fig. 1 (K = fragmente active de pe suprafaţa catalizatorului).

$$A + K \longrightarrow A^*K \quad (2)$$

$$A^*K + B \rightarrow AB^*K \quad (3)$$

$$AB^*K \longrightarrow AB + K \quad (4)$$

Figura 1 arată variaţia energiei sistemului care reacţionează pentru o reacţie dată. Dacă E_0 este energia de activare a reacţiei necatalitice, E_{Kat} este energia de activare a reacţiei în prezenţa catalizatorului, E_1 şi E_2 sînt energiile de activare ale etapelor intermediare (2) şi (3). Experimental s-a arătat că $E_{Kat} = E_1 + E_2 < E_0$. Viteza reacţiilor chimice depinde nu numai de energie, dar şi de probabilitatea de realizare a complexului activat. Aprecierea catalitică a acestei probabilităţi poate fi făcută pe baza teoriei *vitezelor absolute de reacţie* (v. *Cinetică chimică*), care conduce pentru reacţiile elementare la ecuaţia cunoscută:

$$W = \chi \frac{kT}{h} \cdot \frac{f^*}{f_A f_B} \cdot e^{-E_0/RT} \cdot C_A C_B \quad (5)$$

unde: W — viteza reacţiei; C_A, C_B — concentraţiile reactanţilor; k — constanta lui Boltzman; h — constanta lui Planck; factorul kT/h, avînd dimensiunea unei frecvenţe (s^{-1}), este egal cu probabilitatea de trecere a complexului activat peste bariera energetică în decurs de o secundă; R — constanta universală a gazelor; T — temperatura în K; $f_A f_B$ — suma stărilor moleculelor reactanţilor; f^* — suma stărilor complexului activat; χ — coeficientul de transmisie care exprimă probabilitatea sistemului de a trece prin vîrful barierei energetice, deci de a reacţiona; E_0 — energia de activare a reacţiei
Expresia:

$$\frac{f^*}{f_A f_B} e^{-E_0/RT} = K^* \quad (6)$$

poate fi considerată drept constanta echilibrului de formare a complexului activat, din moleculele reactante A şi B. În tabelul 1 s-au menţionat valorile energiilor aparente de activare a unor reacţii termice sau catalitice.

Tabelul 1

Energii aparente de activare

Reacţia	E_a (termic), kJ/mol	E_a (catalitic), kJ/mol	Catalizator
$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3$	520	135	$\frac{V_2O_5 - K_2O}{\text{suport}}$
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	460	184	Au
$C_6H_5CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$	245	245	$\frac{Cr_2O_3 \cdot K_2O}{\text{suport}}$
Cracarea *n*-hexanului	420	142	$SiO_2 - Al_2O_3$
Dehidrogenarea *n*-dodecanului	410	120	$Pt - Ir/Al_2O_3$

Mărimea K^* este legată direct de valorile standard ale entalpiei de activare ΔH^* şi ale entropiei de activare ΔS^*, adică cu variaţiile standard a mărimilor termodinamice corespunzătoare (v. *Termodinamica chimică*). Expresia vitezei de reacţie ia forma:

$$W = \chi \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^*/RT} e^{\Delta S^*/R} C_A C_B \quad (7)$$

În felul acesta viteza de reacţie este dependentă de totalitatea factorilor energetici (ΔH^*) şi entropici (ΔS^*).
În expresia vitezei de reacţie, factorul entropic are semnificaţia:

$$\frac{f^*}{f_A f_B} = e^{\Delta S^*/R}$$

şi are o influenţă esenţială asupra mărimei vitezei de reacţie. Teoria complexului activat se aplică şi în c. heterogenă; în care caz intervin complexele activate rezultate în etapele intermediare, din interacţia reactant-catalizator şi care se caracterizează prin valori mai coborîte ale energiei libere de formare. Expresiile (5) şi (6) în cazul reacţiilor catalitice cuprind şi termenii: ΔH^*_{cat}; ΔS^*_{cat} — entropia complexului activat care include catalizatorul; C_{AK} — concentraţia maximă a produsului intermediar în raport cu interacţia: reactant-catalizator. La decurgerea reacţiei catalitice factorul entropic se micşorează esenţial, deoarece participarea catalizatorului necesită o ordonare mai mare a sistemului şi conduce la micşorarea entropiei complexului activat.
Clasificarea reacţiilor catalitice, bazată pe natura interacţiei chimice a reactanţilor cu catalizatorii, se prezintă astfel.
1) **C.** *homolitică* grupează reacţiile catalitice homolitice (oxido-reducătoare). În această grupă interacţiunea intermediară a reactantului cu catalizatorul include atît formarea electronilor impari prin ruperea homolitică a legăturilor bielectronice din reactanţi, cît şi legătura homolitică cu participarea electronilor catalizatorului. Majoritatea catalizatorilor industriali pentru aceste procese sînt elemente de tranziţie cu orbitale *d* parţial completate, elemente din a doua jumătate a perioadelor lungi din sistemul periodic, cît şi unele elemente şi compuşii lor cu orbitale *f* necompletate.
2) **C** *heterolitică* grupează reacţiile heterolitice (acido-bazice). Reacţiile catalitice de acest tip decurg în prezenţa catalizatorilor de tip acizi solizi, ca rezultat al interacţiei protolitice intermediare a reactanţilor cu catalizatorul (centri acizi de tip Brönsted), sau prin interacţiunea cu participarea perechii de electroni nemperecheaţi (centri acizi de tip Lewis). În primul caz activitatea catalitică depinde de uşurinţa de trans-

mitere a protonului către reactant (c. *acidă*), în cel de al doilea caz se desprinde protonul de la reactant (c. *bazică*). Catalizatorii fac parte din grupa acizilor solizi (v. *Catalizatori*). În sistemul periodic al elementelor, aciditatea combinațiilor și corespunzător activitatea lor catalitică se micșorează cu creșterea numărului de ordine, pe de altă parte proprietățile acide variază simbat cu electronegativitatea elementului. Cele mai active combinații ale elementelor, în raport cu cataliza acidă, se regăsesc la sfîrșitul primelor perioade din sistemul periodic.

3) C. *homolitică-heterolitică* grupează un număr mai restrîns de procese catalitice complexe, ca de exemplu aromatizarea (reformarea benzinei); dehidrociclizarea *n*-alcanilor, hidrocracarea etc., în prezența catalizatorilor polifuncționali, care conțin o componentă metal de tranziție sau oxizi cu proprietăți dehidrogenante și o componentă cu proprietăți acide. Reacțiile se realizează concomitent atît prin mecanismul oxido-reducător (homolitic) cît și după cel acido-bazic (heterolitic). În tabelul 2 se prezintă o clasificare generală a proceselor catalitice, cît și grupele mai importante de catalizatori.

4) C. *selectivă*, în care catalizatorul accelerează numai o singură reacție specifică, dintre mai multe reacții termodinamic posibile. Această capacitate a catalizatorului de selectare a unei anumite căi de reacție a fost numită „selectivitate" și poate fi apreciată în următoarele cazuri: a) pentru cuplul de reacție cu doi reactanți A și C:

$A \xrightarrow{k_1} B$; $C \xrightarrow{k_2} D$; în care k_1 și k_2 sînt constantele aparente de viteză. Selectivitatea exprimată prin *factorul de selectivitate* S va fi definit prin raportul constantelor aparente de viteză ale celor două reacții:

$$S = \frac{k_1}{k_2}$$

Pentru catalizatorii neporoși sau cu pori largi, cînd nu intervin factorii difuzionali:

$$S = \frac{k_1}{k_2} \quad \frac{k_A}{k_C}$$

Tabelul 2

Reacții catalitice principale și catalizatori

Schema reacției	Produs final	Principalii catalizatori solizi
1	2	3
A. *Reacții (homolitice) oxido-reducătoare*		
1. *Oxidare*		
$SO_2 \xrightarrow{\frac{1}{2}O_2} SO_3$	Acid sulfuric	Pt, V_2O_5 cu sulfați ai metalelor alcaline
$CO \xrightarrow{\frac{1}{2}O_2} CO_2$	Purificarea gazelor și a aerului de CO	Hopcolit (amestec de oxizi de Mn, Cu, Co, Ag, Pt, Pd)
H_2, CH_4 și alte hidrocarburi $\xrightarrow{O_2} CO_2 + H_3$	Purificarea gazelor și a aerului	Pt, Pd, CoO, CuO, V_2O_5, NiO
$NH_3 \rightarrow NO$	Acid azotic	Pt în aliaj cu Pd, Rh.
$HCl \rightarrow H_2O + Cl_2$	Clor	$CuCl_2$; $CrCl_3$
$CH_3OH \rightarrow HCHO$	Formaldehidă	Ag, Cu, molibdat de Fe
$CH_2=CH_2 \rightarrow CH_2\!-\!O\!-\!CH_2$	Oxid de etenă	Ag/suport
$CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3CHO$	Acetaldehidă	Săruri de Pd și Cu
$CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH$	Acid acetic	Săruri de Mn și Co (în fază lichidă)
$C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_4O_3$	Anhidridă ftalică	V_2O_5
$C_{10}H_8 \rightarrow C_8H_4O_3$	Anhidridă ftalică	$V_2O_5 + K_2SO_4$
$C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CHO$	Benzaldehidă	V_2O_5; $WO + MoO_3$
$CH_2=CH-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-CHO$	Acroleină	CuO; $SnO_2 + Sb_2O_3$ molibdat și wolframat de bismut
$CH_2=CH-CH_3 + NH_3 + 1{,}5O_2 \rightarrow CH_2=CH-CN + 3H_2O$	Acrilonitril	Molibdat de bismut
$mCH_4 + nH_2O \rightarrow mCO + n'H_2$	Gaz de sinteză	Ni
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Hidrogen	$Fe_2O_3 + Cr_2O_3$; $ZnO-Al_2O_3-CuO$
2. *Hidrogenare*		
$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	Amoniac	Fe cu promotori (K_2O, Al_2O_3 SiO_2, CaO etc.)
$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	Metanol	$ZnO + Cr_2O_3 (+ CuO + K_2O)$
$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n+1)H_2O$	Alcooli superiori	Fe, carbură de fier cu promotori
$nCO + 2nH_2 \rightarrow nH_2O + C_nH_{2n}$	Hidrocarburi	Co + ThO_2 + MgO; Fe + Cu cu promotori
$2nCO + nH_2 \rightarrow nCO_2 + C_nH_{2n}$		

mitere a protonului către reactant (c. *acidă*), în cel de al doilea caz se desprinde protonul de la reactant (c. *bazică*). Catalizatorii fac parte din grupa acizilor solizi (v. *Catalizatori*). În sistemul periodic al elementelor, aciditatea combinațiilor și corespunzător activitatea lor catalitică se micșorează cu creșterea numărului de ordine, pe de altă parte proprietățile acide variază simbat cu electronegativitatea elementului. Cele mai active combinații ale elementelor, în raport cu cataliza acidă, se regăsesc la sfîrșitul primelor perioade din sistemul periodic.

3) C. *homolitică-heterolitică* grupează un număr mai restrîns de procese catalitice complexe, ca de exemplu aromatizarea (reformarea benzinei); dehidrociclizarea *n*-alcanilor, hidrocracarea etc., în prezența catalizatorilor polifuncționali, care conțin o componentă metal de tranziție sau oxizi cu proprietăți dehidrogenante și o componentă cu proprietăți acide. Reacțiile se realizează concomitent atît prin mecanismul oxido-reducător (homolitic) cît și după cel acido-bazic (heterolitic). În tabelul 2 se prezintă o clasificare generală a proceselor catalitice, cît și grupele mai importante de catalizatori.

4) C. *selectivă*, în care catalizatorul accelerează numai o singură reacție specifică, dintre mai multe reacții termodinamic posibile. Această capacitate a catalizatorului de selectare a unei anumite căi de reacție a fost numită „selectivitate" și poate fi apreciată în următoarele cazuri: a) pentru cuplul de reacție cu doi reactanți A și C:

$A \xrightarrow{k_1} B$; $C \xrightarrow{k_2} D$; în care k_1 și k_2 sînt constantele aparente de viteză. Selectivitatea exprimată prin *factorul de selectivitate* S va fi definit prin raportul constantelor aparente de viteză ale celor două reacții:

$$S = \frac{k_1}{k_2}$$

Pentru catalizatorii neporoși sau cu pori largi, cînd nu intervin factorii difuzionali:

$$S = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_A}{k_C}$$

Tabelul 2

Reacții catalitice principale și catalizatori

Schema reacției	Produs final	Principalii catalizatori solizi
1	2	3
A. *Reacții (homolitice) oxido-reducătoare*		
1. *Oxidare*		
$SO_2 \xrightarrow{\frac{1}{2}O_2} SO_3$	Acid sulfuric	Pt, V_2O_5 cu sulfați ai metalelor alcaline
$CO \xrightarrow{\frac{1}{2}O_2} CO_2$	Purificarea gazelor și a aerului de CO	Hopcolit (amestec de oxizi de Mn, Cu, Co, Ag, Pt, Pd)
H_2, CH_4 și alte hidrocarburi $\xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2$	Purificarea gazelor și a aerului	Pt, Pd, CoO, CuO, V_2O_5, NiO
$NH_3 \rightarrow NO$	Acid azotic	Pt în aliaj cu Pd, Rh.
$HCl \rightarrow H_2O + Cl_2$	Clor	$CuCl_2$; $CrCl_3$
$CH_3OH \rightarrow HCHO$	Formaldehidă	Ag, Cu, molibdat de Fe
$CH_2=CH_2 \rightarrow CH_2\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2$	Oxid de etenă	Ag/suport
$CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3CHO$	Acetaldehidă	Săruri de Pd și Cu
$CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH$	Acid acetic	Săruri de Mn și Co (în fază lichidă)
$C_6H_4(CH_2)_2 \rightarrow C_8H_4O_3$	Anhidridă ftalică	V_2O_5
$C_{10}H_8 \rightarrow C_2H_8O_3$	Anhidridă ftalică	$V_2O_5 + K_2SO_4$
$C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CHO$	Benzaldehidă	V_2O_5; $WO + MoO_3$
$CH_2=CH-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-CHO$	Acroleină	CuO; $SnO_2 + Sb_2O_3$ molibdat și wolframat de bismut
$CH_2=CH-CH_3+NH_3+1{,}5O_2 \rightarrow CH_2=CH-CN + 3H_2O$	Acrilonitril	Molibdat de bismut
$mCH_4 + nH_2O \rightarrow mCO + nH_2$	Gaz de sinteză	Ni
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Hidrogen	$Fe_2O_3 + Cr_2O_3$; $ZnO-Al_2O_3-CuO$
2. *Hidrogenare*		
$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	Amoniac	Fe cu promotori (K_2O, Al_2O_3 SiO_2, CaO etc.)
$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	Metanol	$ZnO + Cr_2O_3 (+ CuO + K_2O)$
$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n+1)H_2O$	Alcooli superiori	Fe, carbură de fier cu promotori
$nCO + 2nH_2 \rightarrow nH_2O + C_nH_{2n}$	Hidrocarburi	Co + ThO_2 + MgO; Fe + Cu cu promotori
$2nCO + nH_2 \rightarrow nCO_2 + C_nH_{2n}$		

Tabelul 2 (continuare)

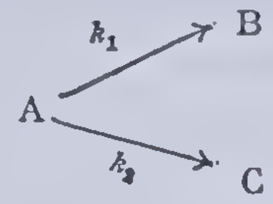
1	2	3
CH_2OCOR CH_2OCOR_1 | | $CHOCOR + 3H_2 \rightarrow CHOCOR_1$ | | CH_2OCOR CH_2OCOR_1 (radicali: R-nesaturat de tipul $C_{17}H_{33}$ şi R_1-saturat de tipul $C_{17}H_{35}$)	Grăsimi solide	Ni, Ni—Al
Cărbune (cca 4% H_2) → hidrocarburi lichide (12—17% H_2)	Combustibil de motor	Fe; sulfuri şi oxizi de Mo şi W
$CO \xrightarrow{3H_2} CH_4 + H_2O$	Purificarea gazelor	$Ni+Cr_2O_3$
$CH_2=CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3—CH_3$	Purificarea gazelor de hidrocarburi	Pt, Ni
$RS \xrightarrow{H_2} RH_2 + H_2S$	Purificarea produselor petroliere de combinaţii cu sulf	Oxizi şi sulfuri de Co şi Mo
$C_6H_6 \xrightarrow{H_2} C_6H_{12}$	Hidrogenarea hidrocarburilor aromatice	Ni, Co, Pd, Pt
Vapori de $C_6H_5NO_2 \xrightarrow{H_2}$ $\rightarrow C_6H_5NH_2$	Anilina	Ni-Raney
$CH \equiv CH \rightarrow CH_2 = CH_2$	Purificarea gazelor, piroliză	Pd/Al_2O_3
3. *Dehidrogenare*		
$C_4H_{10} \rightarrow H_2 + C_4H_8 \rightarrow H_2 + C_4H_6$	Butadienă	Cr_2O_3; fosfat de Ni + Cr_2O_3
$C_4H_8 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_4H_6 + H_2O$	Butadienă	Ferite: Zn, Mg, Cr
$C_6H_5 \cdot C_2H_5 \rightarrow H_2 + C_6H_5 \cdot CH=CH_2$	Stiren	Compuşi ai Fe, Cr, K, Mg, Ca,
$C_5H_{10} \rightarrow C_5H_8 + H_2$	Izopren	Cr_2O_3/Al_2O_3
$C_6H_{14} \rightarrow 4H_2 + C_6H_6$	Benzen	Pt, Ni
B. *Reacţii (heterolitice) acido-bazice*		
1. *Hidratare* $CH_2 = CH_2 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$	Alcool etilic	H_3PO_4 pe suport, acid silicowolframic
$CH \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3CHO$	Acetaldehidă	$HgSO_4$ (suspensie în lichid), fosfaţi de Ca şi Cd
$2CH \equiv CH + 3H_2O \rightarrow$ $CH_3 — CO — CH_3 + CO_2 + 2H_2$	Acetonă	ZnO pe cărbune (sinteză în fază gazoasă)
2. *Deshidratarea alcoolilor* $2C_2H_5OH \rightarrow H_2O + C_2H_5OC_2H_5$	Eter dietilic	Alumosilicat Al_2O_3, ThO_2
$CH_3OH \rightarrow$ hidrocarburi	Hidrocarburi (alchene benzine octanice)	Zeoliţi (ZSM-5)
3. *Hidroliză* $C_6H_5Cl + H_2O \rightarrow HCl + C_6H_5OH$	Fenol	Al_2O_3, H_3PO_4 pe suport
4. *Polimerizare* $n \cdot C_2H_4 \rightarrow [C_2H_4]_n$	Polietenă	Ziegler-Natta (organometalici)
$n \cdot C_4H_8 \rightarrow [C_4H_8]_n$	Cauciuc butadienic	Catalizatori Ziegler-Natta (organometalici)
$C_6H_5CH_3 \rightarrow [C_6H_5CH_3]_n$	Cauciuc izoprenic	Ziegler-Natta (organometalici)
$n \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C=CH_2 \rightarrow [C_4H_8]_n$	Pollizobutenă	$AlCl_3$, BF_3
5. *Cracarea hidrocarburilor* Hidrocarburi $C_{20}—C_{15} \rightarrow$ hidrocarburi $C_6—C_{12}$	Combustibil de motor	Alumosilicaţi amorfi şi cristalini (zeoliţi)
6. *Izomerizare* Butan → izobutan	Izobutan	Alumosilicaţi; fosfaţi
7. *Alchilarea hidrocarburilor* $C_6H_6 + CH_2=CH—CH_3 \rightarrow C_6H_5—CH(CH_3)—CH_3$	Izopropilbenzen pentru fabricarea fenolului	H_3PO_4 pe suport
C. *Procese complexe pe catalizatori bifuncţionali*		
1. *Reformare*	Benzine înalt octanice, hidrocarburi aromatice	Pt/Al_2O_3 fluorurată
2. *Hidrocracarea*	Combustibil Diesel, benzină	Pt; Ni/zeoliţi; catalizator cobalt-molibden pe Al_2O_3
3. $2C_2H_5OH \rightarrow$ $\rightarrow CH_2=CH—CH=CH_2 + H_2 + H_2O$	Butadienă	Amestec de ZnO, Al_2O_3, MgO şi alţi oxizi

unde k_A și k_C sînt constantele vitezei reale de reacție. Pentru catalizatorii cu pori fini (cu rază mică), în expresia factorului de selectivitate intervin și coeficienții de difuzie ai reactanților în pori :

$$S = \frac{k_1}{k_2} = \sqrt{\frac{k_A D_A}{k_C D_C}} \qquad (8)$$

De unde rezultă că, pentru un catalizator cu o structură de pori fini, factorul de selectivitate va fi caracterizat de o valoare aproximativ egală cu rădăcina pătrată din raportul produsului constantelor de viteză cu coeficienții de difuzie, pentru același catalizator cu pori mari. Practic, înseamnă că o mică parte a suprafeței catalizatorului va fi disponibilă pentru reacția rapidă din cuplul celor două reacții, ceea ce conduce la o micșorare a selectivității globale a procesului catalitic.

Pentru reacțiile paralele de tipul :



cu ordine cinetice diferite, selectivitatea va fi influențată de structura poroasă a catalizatorului. Dacă cele două reacții au același ordin cinetic, atunci selectivitatea va fi determinată de raportul k_1/k_2.

Reacțiile consecutive $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ vor prezenta selectivitate pentru produsul B dacă catalizatorul va realiza condiția $k_1 > k_2$, condiție determinată de structura poroasă și de compoziția catalizatorului.

Etapele elementare ale proceselor catalitice. **C.** *pe catalizatori solizi cuprinde următoarele etape succesive* : A) *Difuzia externă* eficace a reactanților din fluxul de reacție către suprafața granulei de catalizator, determinată de coeficientul de difuzie efectiv, D_t, și coeficientul de difuzie turbulentă (convectivă), D_e, sau coeficient de amestecare. În reactoarele industriale predomină îndeosebi difuzia turbulentă.

B) *Difuzia internă* eficace a reactanților în porii granulei de catalizator, care poate decurge conform difuziei moleculare, sau conform mecanismului Knudsen, și se caracterizează prin coeficientul de difuzie D și coeficientul de difuzie Knudsen D_k.

C) *Adsorbția activă* (chemosorbția) reactanților pe suprafața de lucru a catalizatorului, cu formarea complexelor active.

D) *Reacția chimică* de pe suprafață, cu regruparea atomilor și cu formarea produșilor de reacție.

E) *Desorbția produselor formate* de pe suprafața catalizatorului solid.

F) *Difuzia produsului format* prin porii granulei de catalizator.

G) *Difuzia produsului de reacție* de pe suprafața catalizatorului în mediul de reacție (fluxul de gaze).

Fiecare etapă a procesului catalitic necesită o energie de activare mult mai mică comparativ cu energia de activare a procesului necatalitic. Viteza globală a procesului catalitic heterogen este determinată de vitezele relative ale etapelor considerate separat și este determinată de etapa care decurge cu viteza cea mai lentă. Viteza procesului catalitic poate fi deci limitată fie de viteza transformărilor chimice de pe suprafața catalizatorului (etapele C, D, E), fie de viteza etapelor de difuzie, transfer de substanță (etapele A, B, F, G).

Cu excepția etapei limitative, celelalte etape decurg cu viteze mari ; energia liberă a acestor etape este apropiată de zero. În concordanță cu specificul etapei lente, procesul catalitic poate evolua din punct de vedere cinetic în domenii diferite : a) *Domeniul de difuzie externă* : transportul de reactant se produce din faza gazoasă la suprafața granulei de catalizator. Reactanții din sistem nu se consumă pe drumul parcurs spre suprafață și orice punct al suprafeței este accesibil pentru componenta care difuzează. Cinetica procesului este descrisă de ecuațiile de difuzie. Procesele, în acest caz, au loc în primul rînd pe catalizatori foarte activi, cu o suprafață externă dezvoltată (porozitate scăzută), de exemplu catalizatori tip sită de platină (oxidarea amoniacului), sită sau granule de argint (oxidarea metanolului la aldehidă formică) etc. Accelerarea proceselor care decurg în acest domeniu se realizează prin amestecarea reactanților, prin creșterea vitezei liniare a fluxului de reactanți. În regimul de lucru granula de catalizator este înconjurată de o peliculă laminară de molecule (reactant, produși de reacție). Reactantul din flux, ca să ajungă la suprafața externă a catalizatorului, trebuie să învingă rezistența care o opune acest „film laminar sau limită". După legea lui Fick (v. *Difuzie*), fluxul de reactant care străbate stratul limită este proporțional cu diferența de concentrație, $c_h - c_s$, unde c_h reprezintă concentrația reactantului în flux și c_s concentrația acestuia pe suprafața externă a catalizatorului b) *Domeniul de difuzie internă* : în acest caz transportul de reactant se produce și în interiorul granulei, prin sistemul de pori care străbate catalizatorul, viteza globală este limitată de difuzia reactanților în pori. Pentru proces se preferă catalizatorii sub formă de granule mici sau inelari, cu porozitate dezvoltată (pori fini), cît și catalizatorii cu un spectru al porilor bidispers sau polidispers, în care porii mari sînt căile de transport spre suprafața interioară dezvoltată puternic, asigurată de porii fini. Cinetica procesului în acest caz depinde de raportul suprafeței externe și interne. Diametrul porilor fini este necesar să fie mai mare ca mărimea drumului liber mijlociu al moleculei de reactant.

Dacă raportul suprafețelor este 1, adică ele sînt comensurabile, atunci cinetica corespunde domeniului de tranziție. Multe procese industriale care se produc în reactoare cu strat fix de catalizator pot fi frînate de difuzia internă : conversia metanului cu vapori de apă ; conversia monoxidului de carbon ; sinteza amoniacului, oxidarea anhidridei sulfuroase etc. Dacă difuzia internă este factorul limitativ al vitezei globale de reacție, atunci se definește „factorul de eficacitate", ca un raport între viteza observată și viteza determinată în absența limitărilor difuzionale. În reacțiile catalitice exoterme sau endoterme, transferului de materie i se suprapune și transferul caloric, care poate fi intern sau extern, față de granula de catalizator. Existența unor gradienți de temperatură între suprafața externă și internă a catalizatorului, sau între suprafața externă și fluxul de reactant modifică viteza reacției chimice, cît și viteza fenomenelor difuzionale. În aceste condiții este dificilă extrapolarea rezultatelor de laborator în practica industrială. c) *Domeniul cinetic extern* : reacția catalitică are loc pe suprafața externă a catalizatorului, neafectînd și suprafața lui internă. Cinetica procesului este determinată de cinetica reacției chimice. Viteza de reacție este dependentă de dimensiunea granulei de catalizator și este proporțională cu suprafața externă a granulelor. d) *Domeniul cinetic intern* : într-un astfel de regim, concentrațiile reactanților pe suprafața catalizatorului și în interiorul porilor (suprafața internă) sînt egale. Cinetica globală a procesului este determinată de cinetica reacției chimice. Mărimea suprafeței interne a granulelor catalizatorului prezintă o importanță esențială asupra activității. Fiecărui proces catalitic îi corespunde o structură internă optimă, care depinde în principal de condițiile de preparare a catalizatorului solid.

C. *și adsorbția* (v. *Adsorbție*). Adsorbția reactantului pe suprafața catalizatorului solid constituie actul primar al c. heterogene. Reacțiile activate de catalizatorii solizi se produc între speciile chimice adsorbite pe suprafață. Se cunosc două tipuri de adsorbție : *adsorbția fizică*, fenomen provocat de forțele slabe de tip Van der Waals, care are loc la temperaturi joase, cu efecte termice slabe și de obicei nu necesită energie de activare. Echilibrul se stabilește rapid și procesul este reversibil. Adsorbția fizică nu este specifică, nu joacă un rol important în cataliză ; *adsorbția chimică* sau activată,

denumită și chemosorbție (v. *Absorbție*) este un fenomen însoțit de efecte termice, necesită energie de activare. Echilibrul de chemosorbție se atinge la temperaturi ridicate când desorbția (fenomen invers adsorbției) se produce cu o viteză importantă. Chemosorbția poate fi reversibilă, ori și ireversibilă, care, în principal, joacă un rol în cazul fenomenelor de otrăvire a catalizatorului. Chemosorbția este specifică și este determinată de natura adsorbantului și adsorbatului, este însoțită de modificarea structurii electronice a reactantului adsorbit. Primele studii referitoare la chemosorbția pe suprafața solidelor au fost efectuate de Langmuir în 1916, asupra unor sisteme metal-gaz, la temperaturi ridicate și presiuni mici ale gazului, condiții în care nu se produce adsorbția fizică, iar adsorbția activată atinge starea de echilibru. Modelul fizic propus se bazează pe următoarele postulate: a) chemosorbția se produce în strat monomolecular; b) suprafața solidului este omogenă (centrii de adsorbție echivalenți) și c) numărul centrilor de adsorbție este constant. În aceste condiții, viteza de adsorbție este proporțională cu fracția liberă a suprafeței $(1-\theta)$ și cu concentrația c a substanței din volum, iar viteza de desorbție este proporțională cu fracția ocupată de suprafața θ. La stabilirea echilibrului de adsorbție aceste viteze devin egale: $k_1 c(1-\theta) = k_2\theta$ (9) unde: k_1 și k_2 sînt constantele de viteză ale proceselor respective. Fracția din suprafața ocupată θ va fi:

$$\theta = \frac{k_1 c}{k_2 + k_1 c} = \frac{bc}{1+bc} = \frac{1}{1+\frac{a}{c}} \qquad (10)$$

în această expresie s-a introdus coeficientul de adsorbție $b = k_1/k_2$ și coeficientul invers de adsorbție, $a = 1/b$. Expresia (10) descrie adsorbția izotermă pe suprafață și poartă denumirea de *ecuația izotermă Langmuir*. Coeficientul b reprezintă constanta de echilibru a procesului de adsorbție și este legat de căldura de adsorbție λ prin relația $b = b_0 e^{\lambda/RT}$ (11), în care b_0 este o constantă. Cu creșterea temperaturii, b se micșorează, iar coeficientul invers de adsorbție are expresia $a = a_0 e^{-\lambda/RT}$, în care $a_0 = 1/b_0$. Reprezentarea grafică a izotermei de adsorbție Langmuir este redată în figura 2. În cazul concentrațiilor mici în fază gazoasă, când $bc \leqslant 1$, atunci $\theta = bc$; este cazul gradului mic de ocupare a suprafeței, când adsorbția decurge după legea lui Henry (fig. 2). În cazul concentrațiilor mari, când $bc \geqslant 1$ și $\theta = 1$, se realizează saturarea suprafeței

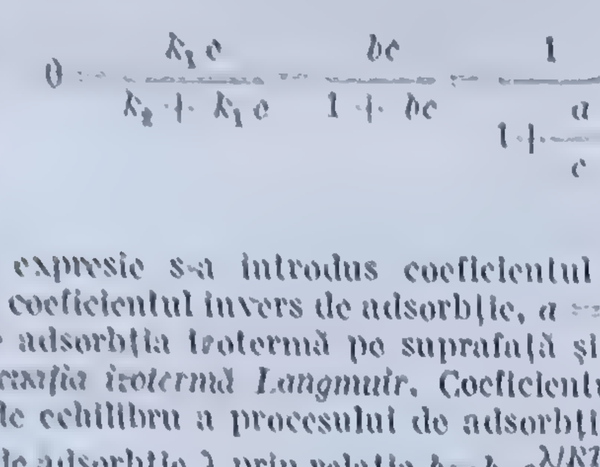


Fig. 2. Izoterma de adsorbție Langmuir.

solidului. Experimental s-a constatat în multe cazuri o micșorare a căldurii de adsorbție o dată cu ocuparea suprafeței, ceea ce a constituit o primă ipoteză a *neomogenității* suprafeței catalizatorilor solizi, în opoziție cu postulatul menționat din teoria lui Langmuir. Unele porțiuni ale suprafeței se caracterizează prin căldури și coeficienți de adsorbție diferiți. După teoria adsorbției pe suprafețe neomogene se consideră că suprafața poate fi reprezentată ca un ansamblu de porțiuni microscopice, fiecare din ele fiind omogenă, adică conține centrii de adsorbție cu căldури de adsorbție (λ) și coeficienți de adsorbție (b) similari. Pentru fiecare ansamblu cu λ fix, gradul de acoperire a suprafeței cu substanța adsorbită poate fi determinată de izoterma lui Langmuir, ca și în cazul ipotezei suprafeței omogene.

Centru activ. Dezvoltarea teoriei „neomogenității" suprafeței catalizatorilor solizi, după care moleculele de reactant se adsorb în primul rînd pe punctele sau porțiunile de pe suprafață, cu o energie superficială maximă, au fost denumite de H. Taylor (1925) „centre active" sau centri catalitic activi. Acești centri ocupă numai o fracțiune din suprafața activă a catalizatorului, concentrația lor relativă este echivalentă cu căldura diferențială de adsorbție, funcție de cantitățile de reactant adsorbit. Geneza și natura acestor centri activi nu este pe deplin cunoscută, dar se consideră că pot fi atomii de pe suprafața catalizatorului caracterizați prin valențe cu grade diferite de nesaturare, atomii de pe muchiile și vîrfurile cristalitelor catalizatorilor; microdefectele rețelei cristaline; coexistența mai multor faze cristaline și amorfe; cationi străini cu valențe diferite în nodurile sau internodurile rețelei cristaline ale catalizatorilor oxidici; dislocații și vacanțe în rețea; elemente cu dublete electronice libere; centri acizi sau bazici; compoziții spinelice oxidice sau soluții solide cu compoziții nestochiometrice cu concentrații ridicate de defecte cationice sau anionice etc. Cumularea acestor particularități duce la apariția unei energii libere de exces a suprafeței, pe care o transferă sistemului de reactanți (teoria suprasaturării elaborată de S. Z. Roghinschi). Generalizînd, suprafața reală a catalizatorilor solizi poate fi considerată ca o sumă statistică de microsuprafețe ideale, ansambluri de formațiuni (centri) active dintre care un număr restrîns interacționează cu reactantul adsorbit. Adsorbția chimică se justifică prin proprietățile unor atomi ai suprafeței capabil să capteze și să fixeze prin legături chimice moleculele reactantului. În solidele covalente, cristalite ale metalelor de tranziție, de ex. Pt sau Ni, fiecare atom din masa cristalului este înconjurat de 12 atomi (coordinare 12 în sistemele cubice cu fețe centrate) dar fiecare atom de pe suprafață nu este legat decît cu 7, 8 sau 9 atomi vecini, după planurile de clivaj 100, 110, 111, care formează suprafața cristalitei: coordinația atomului de Ni se schimbă de la 12 la 8 pentru fața 100; la 9 pentru fața 111 și la 7 pentru fața 100. Acești atomi de suprafață care posedă mai multe valențe libere constituie forța motrice a chemosorbției, tendința de saturare selectivă a valențelor libere prin reacții cu moleculele din mediu și din vecinătatea suprafeței solidului. Cazul solidelor ionice este analog, fiecare ion superficial posedă o electrovalență liberă care este disponibilă pentru a activa moleculele din vecinătate care se adsorb. Adsorbția chimică poate fi *disociativă* și *asociativă*. Moleculele în care atomii sînt saturați se adsorb disociativ, cu ruperea legăturilor dintre atomi și cu formarea de radicali sau de ioni: este de exemplu cazul hidrogenului care se adsoarbe pe catalizatori-metale de tranziție: $H_2 + 2\,Pt \rightarrow H_2 \ldots Pt + Pt \rightarrow H \ldots H \rightarrow 2[H-Pt]$, unde

$$\underset{(1)}{} \qquad \underset{(2)}{\overset{\cdot\ \cdot}{Pt \ldots Pt}} \qquad \underset{(3)}{}$$

(1) — adsorbția fizică; (2) — starea de tranziție; (3) — adsorbția disociativă. Același tip de adsorbție se produce la contactul hidrocarburilor saturate pe metale tranziționale reduse. Moleculele nesaturate se pot adsorbi prin desfacerea dublei legături și formarea unor legături noi covalente, prin adsorbție asociativă: $CH_2 = CH_2 + 2M \rightleftarrows \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ -M \quad\quad M- \\ | \quad\quad | \end{matrix}$

Adsorbția chimică este un fenomen complex și este dependece de natura reactantului, de starea electronică sau energetin

denumită şi chemosorbţie (v. *Absorbţie*) este un fenomen însoţit de efecte termice, necesită energie de activare. Echilibrul de chemosorbţie se atinge la temperaturi ridicate cînd desorbţia (fenomen invers adsorbţiei) se produce cu o viteză importantă. Chemosorbţia poate fi reversibilă, cît şi ireversibilă, care, în principal, joacă un rol în cazul fenomenelor de otrăvire a catalizatorului. Chemosorbţia este specifică şi este determinată de natura adsorbantului şi adsorbatului, este însoţită de modificarea structurii electronice a reactantului adsorbit. Primele studii referitoare la chemosorbţia pe suprafaţa solidelor au fost efectuate de Langmuir în 1916, asupra unor sisteme metal-gaz, la temperaturi ridicate şi presiuni mici ale gazului, condiţii în care nu se produce adsorbţia fizică, iar adsorbţia activată atinge starea de echilibru. Modelul fizic propus se bazează pe următoarele postulate: a) chemosorbţia se produce în strat monomolecular; b) suprafaţa solidului este omogenă (centrii de adsorbţie echivalenţi) şi c) numărul centrilor de adsorbţie este constant. În aceste condiţii, viteza de adsorbţie este proporţională cu fracţia liberă a suprafeţei $(1-\theta)$ şi cu concentraţia c a substanţei din volum, iar viteza de desorbţie este proporţională cu fracţia ocupată de suprafaţa θ. La stabilirea echilibrului de adsorbţie aceste viteze devin egale: $k_1 c(1-\theta) = k_2\theta$ (9) unde: k_1 şi k_2 sînt constantele de viteză ale proceselor respective. Fracţia din suprafaţa ocupată θ va fi:

$$\theta = \frac{k_1 c}{k_2 + k_1 c} = \frac{bc}{1 + bc} = \frac{1}{1 + \frac{a}{c}} \qquad (10)$$

în această expresie s-a introdus coeficientul de adsorbţie $b = k_1/k_2$ şi coeficientul invers de adsorbţie, $a = 1/b$. Expresia (10) descrie adsorbţia izotermă pe suprafaţă şi poartă denumirea de *ecuaţia izotermă Langmuir*. Coeficientul b reprezintă constanta de echilibru a procesului de adsorbţie şi este legat de căldura de adsorbţie λ prin relaţia $b = b_0 e^{\lambda/RT}$ (11), în care b_0 este o constantă. Cu creşterea temperaturii, b se micşorează, iar coeficientul invers de adsorbţie are expresia $a = a_0 e^{-\lambda/RT}$, în care $a_0 = 1/b_0$. Reprezentarea grafică a izotermei de adsorbţie Langmuir este redată în figura 2. În cazul concentraţiilor mici în fază gazoasă, cînd $bc \leqslant 1$, atunci $\theta = bc$; este cazul gradului mic de ocupare a suprafeţei, cînd adsorbţia decurge după legea lui Henry (fig. 2). În cazul concentraţiilor mari, cînd $bc \geqslant 1$ şi $\theta = 1$, se realizează saturarea suprafeţei

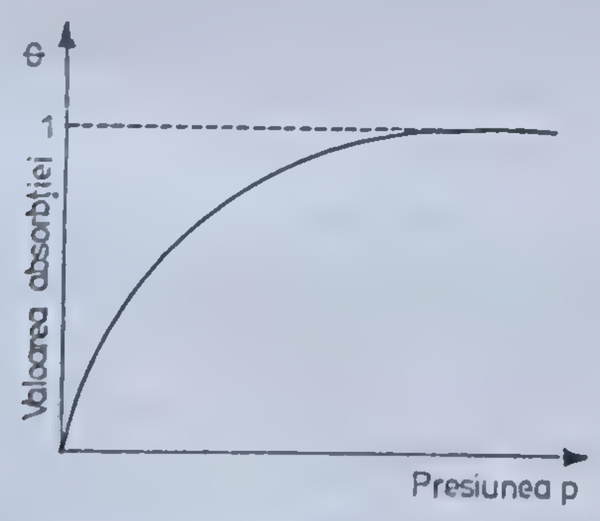


Fig. 2. Izoterma de adsorbţie Langmuir.

solidului. Experimental s-a constatat în multe cazuri o micşorare a căldurii de adsorbţie o dată cu ocuparea suprafeţei, ceea ce a constituit o primă ipoteză a *neomogenităţii* suprafeţei catalizatorilor solizi, în opoziţie cu postulatul menţionat din teoria lui Langmuir. Unele porţiuni ale suprafeţei se caracterizează prin călduri şi coeficienţi de adsorbţie diferiţi. După teoria adsorbţiei pe suprafeţe neomogene se consideră că suprafaţa poate fi reprezentată ca un ansamblu de porţiuni microscopice, fiecare din ele fiind omogenă, adică conţine centrii de adsorbţie cu călduri de adsorbţie (λ) şi coeficienţi de adsorbţie (b) similari. Pentru fiecare ansamblu cu λ fix, gradul de acoperire a suprafeţei cu substanţa adsorbită poate fi determinată de izoterma lui Langmuir, ca şi în cazul ipotezei suprafeţei omogene.

Centru activ. Dezvoltarea teoriei „neomogenităţii" suprafeţei catalizatorilor solizi, după care moleculele de reactant se adsorb în primul rînd pe punctele sau porţiunile de pe suprafaţă, cu o energie superficială maximă, au fost denumite de H.Taylor (1925) „centre active" sau centri catalitic activi. Aceşti centri ocupă numai o fracţiune din suprafaţa activă a catalizatorului, concentraţia lor relativă este echivalentă cu căldura diferenţială de adsorbţie, funcţie de cantităţile de reactant adsorbit. Geneza şi natura acestor centri activi nu este pe deplin cunoscută, dar se consideră că pot fi atomii de pe suprafaţa catalizatorului caracterizaţi prin valenţe cu grade diferite de nesaturare, atomii de pe muchiile şi vîrfurile cristalitelor catalizatorilor; microdefectele reţelei cristaline; coexistenţa mai multor faze cristaline şi amorfe; cationi străini cu valenţe diferite în nodurile sau internodurile reţelei cristaline ale catalizatorilor oxidici; dislocaţii şi vacanţe în reţea; elemente cu dublete electronice libere; centri acizi sau bazici; compoziţii spinelice oxidice sau soluţii solide cu compoziţii nestochiometrice cu concentraţii ridicate de defecte cationice sau anionice etc. Cumularea acestor particularităţi duce la apariţia unei energii libere de exces a suprafeţei, pe care o transferă sistemului de reactanţi (teoria suprasaturării elaborată de S. Z. Roghinschi). Generalizînd, suprafaţa reală a catalizatorilor solizi poate fi considerată ca o sumă statistică de microsuprafeţe ideale, ansambluri de formaţiuni (centri) active dintre care un număr restrîns interacţionează cu reactantul adsorbit. Adsorbţia chimică se justifică prin proprietăţile unor atomi ai suprafeţei capabil să capteze şi să fixeze prin legături chimice moleculele reactantului. În solidele covalente, cristalite ale metalelor de tranziţie, de ex. Pt sau Ni, fiecare atom din masa cristalului este înconjurat de 12 atomi (coordinare 12 în sistemele cubice cu feţe centrate) dar fiecare atom de pe suprafaţă nu este legat decît cu 7, 8 sau 9 atomi vecini, după planurile de clivaj 100, 110, 111, care formează suprafaţa cristalitei: coordinaţia atomului de Ni se schimbă de la 12 la 8 pentru faţa 100; la 9 pentru faţa 111 şi la 7 pentru faţa 100. Aceşti atomi de suprafaţă care posedă mai multe valenţe libere constituie forţa motrice a chemosorbţiei, tendinţa de saturare selectivă a valenţelor libere prin reacţii cu moleculele din mediu şi din vecinătatea suprafeţei solidului. Cazul solidelor ionice este analog, fiecare ion superficial posedă o electrovalenţă liberă care este disponibilă pentru a activa moleculele din vecinătate care se adsorb. Adsorbţia chimică poate fi *disociativă* şi *asociativă*. Moleculele în care atomii sînt saturaţi se adsorb disociativ, cu ruperea legăturilor dintre atomi şi cu formarea de radicali sau de ioni: este de exemplu cazul hidrogenului care se adsoarbe pe catalizatori-metale de tranziţie: $H_2 + 2\,Pt \rightarrow H_2 \ldots Pt + Pt \rightarrow H \ldots H \rightarrow 2[H-Pt]$, unde

$$\begin{array}{ccc} & \begin{matrix} \vdots & \vdots \\ Pt & \ldots Pt \end{matrix} & \\ (1) & (2) & (3) \end{array}$$

(1) — adsorbţia fizică; (2) — starea de tranziţie; (3) — adsorbţia disociativă. Acelaşi tip de adsorbţie se produce la contactul hidrocarburilor saturate pe metale tranziţionale reduse. Moleculele nesaturate se pot adsorbi prin desfacerea dublei legături şi formarea unor legături noi covalente, prin adsorbţie asociativă: $CH_2 = CH_2 + 2M \rightleftharpoons CH_2 - CH_2$

$$\begin{array}{ccc} | & & | \\ -M & \text{——} & M- \\ | & & | \end{array}$$

Adsorbţia chimică este un fenomen complex şi este dependece de natura reactantului, de starea electronică sau energetin

a atomilor superficiali şi se produce în mai multe etape consecutive, cu formarea *„complecşilor adsorbiţi"* intermediari.

Activitatea catalitică şi cinetica reacţiilor în cataliza heterogenă (v. *Cinetică chimică*). Activitatea catalitică se poate exprima ca „viteza de reacţie" în condiţii determinate, raportată la: unitatea de masă de catalizator (activitatea specifică, mol/h, g); unitatea de suprafaţă a catalizatorului (activitate intrinsecă, mol/h·m²). Activitatea catalitică în general depinde de: temperatură, presiune, compoziţia fluxului de reactant în vecinătatea suprafeţei catalizatorului. Prin studiul şi determinarea activităţii catalitice se urmăreşte: selectarea catalizatorului optim; optimizarea reactoarelor industriale; stabilirea relaţiilor între structura-compoziţia-geneza fazelor active ale catalizatorilor şi activitatea lor. Activitatea catalitică, respectiv viteza reacţiilor respective în prezenţa catalizatorilor solizi fac obiectul de cercetare al *„cineticii catalitice heterogene"*, la nivelul granulei de catalizator. Din aceste cercetări se obţin şi informaţii asupra mecanismelor elementare ale proceselor de suprafaţă. De obicei, din datele experimentale curente, se determină şi „viteza globală sau aparentă" a procesului chimic, care este dependentă de parametrii operaţionali, de viteza fiecărei etape a actului catalitic (adsorbţie, reacţie în fază adsorbită, transfer extern, transfer intern). În cinetica catalitică heterogenă se admite în general că reacţia chimică se produce între molecule adsorbite, conform ipotezei Langmuir-Hinshelwood. În cazul reacţiilor de tipul: A + B → R (unde A şi B—reactanţi, R—produs de reacţie) expresia vitezei de reacţie va fi: $w_g = k \cdot \theta_A \theta_B$ (w_g — viteza de reacţie raportată la unitatea de masă mol/s·g; k — constanta vitezei de suprafaţă; θ — fracţia de suprafaţă acoperită). Exprimînd valoarea lui θ în funcţie de presiunea parţială (P) sau de concentraţie (C), viteza de reacţie se poate scrie:

$$w_g = k \cdot \theta_A \, \theta_B = k \frac{(b_A P_A)(b_B P_B)}{1 + \Sigma b_i P_i} \qquad (1.11)$$

(i = A, B, R). Alături de mecanismul general prezentat, cînd se consideră că la reacţie participă reactanţii A şi B în stare adsorbită, se menţionează şi mecanismul care presupune că numai una dintre specii se adsoarbe, iar reacţia chimică are loc între o moleculă adsorbită şi alta în amestecul de reacţie (mecanismul Eley-Rideal). În cadrul primului mecanism, pentru ecuaţia (11) se disting o serie de cazuri particulare: a) cînd reactanţii A şi B se adsorb slab, $b_A P_A \leqslant 1$ şi $b_B P_B \ll 1$, viteza aparentă a reacţiei catalitice va avea forma: $w_g = k \cdot b_A P_A b_B P_B$; b) substanţa A se adsoarbe slab, adică $b_A P_A \ll 1$, atunci w_g are forma: $w_g = k \dfrac{b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_B)^2}$;

c) substanţa A se adsoarbe slab şi B puternic, atunci: $b_A P_A \leqslant 1$, iar $b_B P_B \geqslant 1$, iar viteza de reacţie va avea forma:

$$w_g = k \frac{b_A P_A \cdot b_B P_B}{(b_B P_B)^2} = k \frac{b_A P_A}{b_B P_B}$$

În cazul celui de al doilea mecanism, mărimea θ_A din expresia (11) se înlocuieşte cu P_B (presiunea parţială a componentei B) iar viteza de reacţie va avea forma:

$$w_g = k \, \theta_A P_B = k \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} P_B \qquad (12)$$

Cînd A este adsorbit puternic ($b_A P_A \geqslant 1$) relaţia (11) devine: $w_g = k P_B$, ordinul cinetic al reacţiei este zero faţă de A şi ordinul 1 faţă de reactantul B. Dacă substanţa A este slab adsorbită ($b_A P_B \leqslant 1$), atunci $w_g = k \, b_A P_A P_B$ şi ordinul cinetic 1 faţă de ambii reactanţi. Expresia generală a vitezei reacţiilor în echilibru, de tipul A $\underset{k-1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$ B se scrie:

$$\vec{w}_g = \frac{k_1 b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \text{ iar } \overleftarrow{w}_g = \frac{k_{-1} b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B};$$

viteza efectivă a reacţiei de transformare va fi diferenţa între vitezele reale ale reacţiei directe şi inversă:

$$w_g = \vec{w}_g - \overleftarrow{w}_g = \frac{k_1 b_A P_A - k_{-1} b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B};$$

la echilibru cele două viteze sînt egale: $k_1 b_A P_A = k_{-1} b_B P_B$, sau $\dfrac{k_1 b_A}{k_{-1} b_B} = \dfrac{P_A}{P_B} = K$ (unde K este constanta de echilibru). Pentru reacţii paralele de tipul: A $\overset{k_1 b_A}{\rightarrow}$ B, A $\overset{k'_1 b'_A}{\rightarrow}$ C viteza de transformare a componentei A va fi suma vitezelor de formare a produşilor B şi C:

$$\frac{-\mathrm{d}P_A}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}P_B}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}P_C}{\mathrm{d}t} = (k_1 b_A + k'_1 b'_A) \frac{P_A}{1 + \Sigma b_i P_i}$$

aceasta în ipoteza cînd reacţiile prezintă acelaşi ordin cinetic şi adsorbţii diferite (b şi b'). Dependenţa constantei aparente de viteză de temperatură este descrisă pentru un număr important de cazuri de ecuaţii Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \text{ sau } \log k = \log k_0 - \frac{E}{2{,}303\,RT}$$

unde k_0 = factorul preexponenţial, proporţional cu numărul de centri activi care intervin în reacţie; E = energia de activare ($\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$); T = temperatura absolută K; R = constanta gazelor. Prin aprecierea acţiunii temperaturii asupra concentraţiei reactanţilor adsorbiţi sau a produselor, în stare adsorbită, respectiv a concentraţiei centrilor de adsorbţie, se poate considera şi relaţia: $b_i = b_{i_0} \exp\left(\dfrac{\Delta H_i}{RT}\right)$ unde b_i = coeficienţii de adsorbţie; H_i — căldura de adsorbţie, per mol, a componentelor „i" din sistem; b_{i_0} = coeficient de adsorbţie proporţional cu numărul centrilor de adsorbţie. Reprezentarea grafică a valorilor experimentale în coordonatele lg $k - 1/T$ conduce la o linie dreaptă, din a cărei pantă se calculează valoarea lui E (energia de activare Arrhenius). S-a menţionat ca o legitate faptul că valorile scăzute ale energiei aparente de activare corespund unei activităţi mai mari a catalizatorilor. În unele reacţii din cataliza heterogenă, reacţii care se realizează pe catalizatori de natură diferită, sau prelucraţi diferit, această legitate nu se respectă. În astfel de cazuri, s-a observat o relaţie schimbată între creşterea energiei de activare, simultan cu creşterea factorului preexponenţial (k_0). Existenţa acestei dependenţe creează dificultăţi în aprecierea comparativă a activităţii unor catalizatori, cînd se ia drept criteriu energia de activare. Se consideră că unii centri activi implicaţi în procesul catalitic posedă energii diferite, iar numărul lor creşte cu cît energia lor este mai mică, ceea ce conduce la o creştere a valorii k_0; în acelaşi timp potenţialul energetic scăzut al unor centri activi conduce la o creştere a energiei de activare. În realitate, creşterile şi scăderile simultane ale energiei de activare şi ale factorului preexponenţial tind să se compenseze, menţinînd constantă viteza de reacţie. Această dependenţă este cunoscută

sub denumirea de *„efect de compensare"*. Dacă adsorbția activată, respectiv reacția are loc exclusiv pe centrii cu cea mai mare energie, atunci energia de activare va fi minimă.

Influența limitărilor difuzionale asupra vitezei de reacție. S-a arătat că procesele catalitice în sistem heterogen decurg în mai multe etape, care definesc trei domenii distincte de evoluție a procesului: a) în domeniul cinetic, cînd reacția chimică de pe suprafață are viteza cea mai lentă și este deci etapa limitativă a procesului; b) în domeniul de difuzie extra- sau intragranulară (externă sau internă), viteza de difuzie (transport) va fi etapa limitativă a procesului; c) în domeniul mixt, în care vitezele de transformare chimică și de difuzie sînt comparabile. În figura 3 se prezintă o schemă

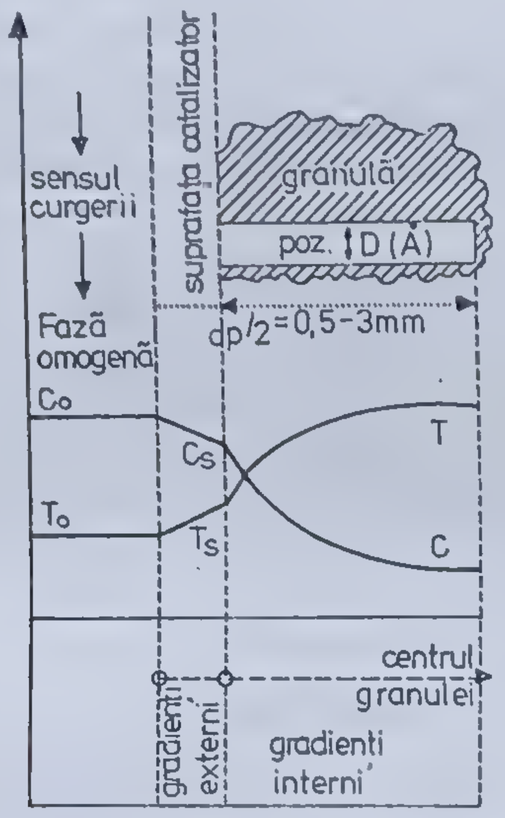


Fig. 3. Limitarea difuzională internă și externă. Reacție exotermă:
C_0 — concentrația în fază gazoasă; C_s — concentrația la suprafață; T_0 — temperatura în faza gazoasă; T_s — temperatura la suprafață; D — diametrul porului; d_p — diametrul granulei.

simplificată și formală a difuziei externe și interne (în por) în cazul unei reacții exoterme. Se arată evoluția concentrației reactantului în faza gazoasă (C_0), la suprafața granulei de catalizator (C_s) și în interiorul granulei (C), cît și evoluția temperaturii (T_0, T_s, T). În condițiile limitărilor difuzionale, expresiile cinetice ale vitezei de reacție vor fi modificate.

Limitările difuzionale intragranulare (*difuzia internă*) se explicitează prin intervenția factorului de eficacitate, η, care se definește, după cum am văzut, ca raportul între viteza reacției observată, dedusă experimental (r) și cea în absența limitării difuziei intragranulare (r_d). Într-o reacție ireversibilă, izotermă, de ordinul aparent 1, expresia η, după teoria Thiele-Wheeler are forma:

$$\eta = \frac{r}{r_d} = \frac{3}{\varphi}\left[\frac{1}{\tanh \varphi} - \frac{1}{\varphi}\right] \qquad (13)$$

unde: φ = număr adimensional, denumit modulul lui Thiele, care indică mărimea relativă a vitezei de reacție în raport cu viteza de difuzie, conform cu expresia:

$$\varphi = \frac{d_p}{2}\sqrt{\frac{k_I \rho_g S}{D_e}} \qquad (14)$$

unde k_I = constanta de viteză intrinsecă pe m^2 de suprafață;
d_p = diametrul granulei de catalizator (cm);
ρ_g — masa specifică a granulei de catalizator (densitatea granulei, g/cm^3); S = suprafața specifică a catalizatorului; D_e = coeficientul efectiv de difuzie a reactantului în pori ($cm^2 \cdot s^{-1}$). În domeniul cinetic, $\eta \approx 1$, în domeniul difuzional tinde spre $3/\varphi$, iar expresia vitezei de reacție devine:

$$r = \frac{3}{\varphi} \cdot r_d \qquad (15)$$

Valoarea vitezei specifice raportată la granula de catalizator este dată de expresia:

$$W_g = \frac{r}{V \cdot \rho_g} = \frac{6}{d_p}\sqrt{\frac{D_e k S C_s}{\rho_g}} \qquad (16)$$

V = volumul granulei de catalizator, cm^3; W_g = viteza specifică a reacției per gram de catalizator, $mol/s \cdot g$; C_s = = concentrația reactantului la nivelul suprafeței exterioare a granulei, mol/cm^3.

Expresia vitezei din (16) conduce la unele observații:
a) pentru o activitate k_I și o suprafață specifică S date, eficacitatea catalizatorului poate fi mărită prin diminuarea d_p și ρ_g și prin creșterea D_e, adică prin creșterea porozității catalizatorului (volumul total de pori); b) pentru reacții endoterme, factorul de eficacitate este subunitar, pentru reacții exoterme și pentru o valoare scăzută a conductibilității termice a catalizatorului, factorul de eficacitate poate fi supraunitar, în domeniul în care viteza de reacție și de difuzie sînt de același ordin de mărime.

Dacă reacția catalitică se produce cu variație de entalpie, rezultă în interiorul granulei de catalizator un profil de temperatură, care poate fi exprimat în funcție de temperatura T_s de la suprafața externă a granulei, pe baza ecuației de bilanț termic:

$$D_e(C_s - C_0)\,(-\Delta H) = \lambda(T_0 - T_s)\ (J/s \cdot cm\,°C) \qquad (17)$$

unde λ = conductibilitatea termică a catalizatorului poros ($J/s \cdot cm\,°C$). În astfel de condiții, pentru o reacție chimică cu ordinul aparent 1, factorul de eficacitate η este dependent în principal de modulul lui Thiele și de energia de activare (E/RT_s).

Limitările difuzionale extragranulare (difuzia externă). Dacă notăm cu A_s suprafața externă a catalizatorului, respectiv suprafața interfacială gaz-solid, pe unitatea de volum a stratului catalitic (cm^3/cm^3), viteza aparentă a unei reacții (W_a, $mol/s \cdot cm^3$) izoterme, de ordinul 1, va fi proporțională cu fluxul de reactant care traversează A_s și se exprimă în felul următor:

$$W_a = W_g \rho_r = \eta\, k_I\, S \rho_r\, C_s = k_s\, A_s(C_0 - C_s) \qquad (18)$$

unde ρ_r = masa stratului de catalizator (densitatea de umplere (vrac); k_s = coeficientul de transfer al reactantului prin filmul laminar cm/s; ceilalți termeni sînt cunoscuți. Din relația (1.18) se deduce C_s în funcție de C_0 care este accesibilă experienței:

$$C_s = \frac{k_s A_s C_0}{k_s A_s + \eta k_I S \rho_r} \qquad (19)$$

și deci se poate exprima viteza de reacție în raport cu C_s:

$$W_a = \frac{C_s}{\dfrac{1}{k_s A_s} + \dfrac{1}{k_c}} \qquad (20)$$

unde $k_c = \eta \cdot k_I S \rho_r$ este constanta aparentă de viteză raportată la unitatea de volum care reacționează, determinată în absența limitărilor difuziei externe. Dacă limitările difuziei

extragranulare sînt neglijabile, adică: $k_s A_s \gg k_c$, expresia vitezei aparente de reacție va fi:

$$W_a = k_c C_0 = \eta k_t S \rho_r C_0$$

Cazul invers, cînd: $k_s A_s \leqslant k_c$, expresia vitezei de reacție va avea forma: $W_a = k_s A_s C_0$. Pentru particule sferice de catalizator:

$$A_s = \frac{\rho_r}{\rho_g} \cdot \frac{6}{d_p} \qquad (21)$$

iar expresia vitezei specifice (W_g — raportată la granula de catalizator, mol/g.s) va fi:

$$W_g = \frac{6}{\rho_g d_p} k_s C_0 \qquad (22)$$

Înlocuind în relația (22) valoarea coeficientului de difuzie k_s cu simplificările respective se ajunge la expresia:

$$W_g = \frac{2 \cdot 2\, B \cdot u^{0,6}}{\varepsilon \rho_g\, d^{1,4}} C_0 \qquad (23)$$

unde B (constanta caracteristică fazei gazoase) $= \dfrac{\rho^{0,3} D_m^{0,66}}{\mu^{0,3}}$

ρ = masa specifică volumerică a fluidului de reacție (g/cm³); μ = viscozitatea gazului (g/cm·s); D_m = difuzia moleculară a gazului;

ε = fracția de goluri din stratul de catalizator $= \left(\dfrac{1}{\rho_r} - \dfrac{1}{\rho_g}\right)\rho_r$

u = viteza liniară superficială a gazului de reacție (cm/s). Creșterea vitezei aparente de reacție se realizează prin mărirea vitezei liniare superficiale a gazului în stratul de catalizator, respectiv a raportului F/s (F = debitul volumetric al gazului și s — secțiunea reactorului), cît și prin micșorarea diametrului granulei de catalizator, pentru o valoare dată a concentrației (C_0) din faza gazoasă (omogenă), conform cu relația (23). Se menționează și observația că limitările difuzionale extragranulare nu alterează selectivitatea reacției.

Determinarea etapei limitative a procesului. Pentru cercetări cinetice, cît și pentru cele de stabilire a mecanismului de reacție prezintă interes delimitarea domeniilor de difuzie și a domeniului cinetic de desfășurare a procesului catalitic heterogen. Parametrii cinetici necesari pentru extrapolarea datelor de laborator la proiectarea reactoarelor industriale se determină în condițiile eliminării limitărilor produse de factorii difuzionali; transportul de masă, extern sau intern. Printre metodele experimentale utilizate în acest scop, prezintă interes metoda de determinare a dependenței vitezei aparente a procesului de condițiile lui hidrodinamice. a) În scopul delimitării transferului extern se elaborează o serie de determinări la timp de contact (τ_c) constant și granulație constantă de catalizator și se urmărește conversia produsului (x) în raport cu înălțimea diferită a stratului de catalizator, deci în regimuri de curgere diferită, păstrînd temperatura de reacție constantă și compoziția constantă a gazului de intrare în reactor. Rezultatele se înregistrează pe un grafic în coordonatele $x - F_m$ (F_m — debitul volumetric de alimentare) ca în figura 4.

Porțiunea din diagramă caracteristică conversiei constante delimitează domeniul cinetic în etapa limitativă (II); b) Pentru delimitarea limitărilor datorită difuziei interne se realizează o serie de alte experiențe în condițiile: timp de contact constant; granulație diferită de catalizator; volum constant de catalizator; temperatura de reacție constantă; debit volumetric constant, compoziția gazului la intrare în reactor constantă. Din reprezentarea grafică a conversiei funcție de granulația catalizatorului în coordonatele $x - 1/d_p$ (d_p — diametrul granulei de catalizator), din figura 5 se diferențiază regimul cinetic, cînd conversia rămîne constantă

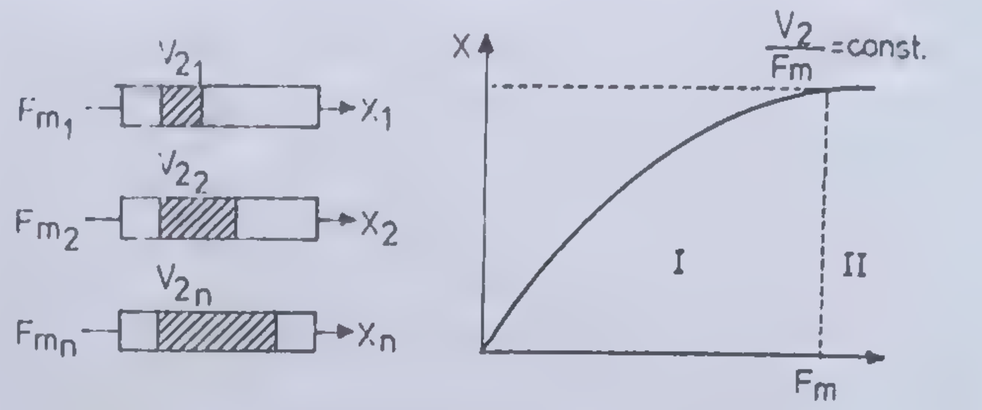


Fig. 4. Determinarea limitării difuzionale în raport cu înălțimea stratului de catalizator:

I — regim de difuzie extremă; II — regim cinetic; X — conversie; F — debit volumetric de alimentare; V_2 — volum de catalizator.

în raport cu micșorarea granulelor de catalizator. În tabelul 3 se menționează factorii care influențează viteza de reacție în dependență de regimul de desfășurare a procesului catalitic.

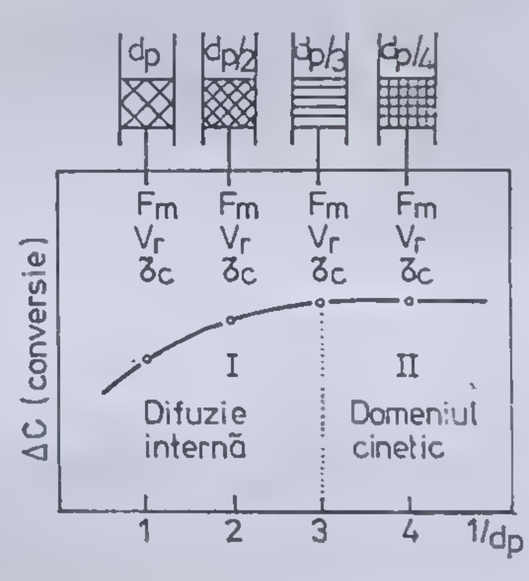


Fig. 5. Determinarea limitei difuziei interne:

F — debit volumetric; V_r — volum de catalizator (constant); τ — timp de contact; T — temperatură (constantă); I — difuzie internă; II — regim cinetic.

Tabelul 3

Influența unor parametri fizici variabili asupra cineticii reacției catalitice heterogene în fază gazoasă

Domeniul de desfășurare a reacției	Factori de care depinde viteza de reacție	Factori care nu influențează viteza de reacție
Difuzie externă	m; d_g; V_R	k; r; θ
Difuzie internă	m; d_g; r; θ	k; V_r
Cinetic extern	k; m; d_g	r; θ
Cinetic intern	k; m; S_g	d_g; r; θ

k = natura chimică a catalizatorului; m = cantitatea de catalizator; d_g = dimensiunea granulei; θ = porozitate; r = raza porilor; S = suprafața specifică; V_r = volumul reactor.

Teoriile c. *heterogene.* În evoluția istorică a conceptelor teoretice clasice, privind explicarea acțiunii catalizatorului, natura intervenției acestuia în procesele catalitice heterogene, se menționează *teoria fizică* (Faraday, E. Mitcherlich, D. I. Mendeleev) și *teoria combinațiilor intermediare* (P. Sabatier, V. N. Ipatiev), teorii care au avut rol pozitiv în fundamentările moderne ale actului catalitic. În prima teorie se consideră că adsorbția fizică, aglomerarea moleculelor de reactant pe stratul superficial al solidului determină accelerarea reacțiilor chimice, ipoteză care a fost infirmată de experiență, fiindcă există adsorbanți puternici care nu posedă acțiune catalitică. Ipoteza are totuși meritul că a specificat relația între adsorbție și cataliză pe solide, chemosorbția, cen-

trii activi, la interdependența dintre geometria—structura—starea energetică a suprafeței solidului și c. heterogenă (H. Taylor, J. Langmuir, A. Balandin, S. Z. Roghinski, Kobozev) după 1920. Teoria combinațiilor intermediare, în primele formulări, considera formarea unor combinații chimice definite (de tipul hidrurilor, azoturilor etc.) între reactant și atomii superficiali ai catalizatorului, ca stadii intermediare ale procesului catalitic. Această teorie a condus mai tîrziu la teoria centrilor activi și la concepția complexelor activate, inclusiv și rolul lor în c. heterogenă.

Teoria centrilor activi. Anterior s-a menționat noțiunea de „centru activ" în conformitate cu principiul neomogenității suprafeței catalizatorilor solizi, drept puncte sau porțiuni ale suprafeței a căror energie superficială este maximă și este dependentă de poziția specifică a unor atomi în rețeaua cristalină a stratului superficial, sau de micro defecte ale rețelei cristaline (noduri vacante, atomi interstițiali, atomi străini în nod sau între noduri, dislocații, vacanțe în rețea). Teoria susține că atomii componenți ai suprafeței catalizatorilor metalici sînt necchivalenți energetic, gradul lor de nesaturare este determinat de poziția pe care o ocupă în rețeaua cristalină: pe fețe, vîrfuri sau muchii. Defectele rețelei cristaline alături de poziția geometrică a atomilor în rețea conduce la o anumită „suprasaturare", la apariția unui exces de energie liberă a suprafeței catalizatorului, pe care o transferă sistemului de reactanți, permițînd astfel desfășurarea reacției chimice. Există o relație de interdependență între energia liberă a suprafeței catalizatorului și activitatea catalitică. O dezvoltare științifică a rolului centrilor activi în c. heterogenă o reprezintă *„teoria multipleților"* elaborată de A. A. Balandin (1929), care într-o primă etapă consideră că centrii activi de pe suprafață sînt ordonați geometric, reflectînd rețeaua cristalină a catalizatorului. Se introduce noțiunea de *„factor geometric"*, respectiv concordanța dintre structura suprafeței (geometria suprafeței) și structura moleculelor reactante (distanța dintre atomii moleculelor reactante). Conform acestei teorii, un catalizator va fi activ într-o anumită reacție, atunci cînd există o corespondență între distanțele interatomice și așezarea atomilor catalizatorului în rețeaua solidului și distanțele interatomice în moleculele reactanților. De exemplu, pentru reacția de hidrogenare-dehidrogenare a alchenelor sau a hidrocarburilor cu cicluri de șase atomi de carbon, sînt activi catalizatorii metale de tranziție cu distanța între atomi cuprinsă în intervalul 2,47 Å — 2,8 Å (Ni, Co, Ru, Rh, Pt, Ir, Pd), în corespondență cu distanța între atomii de carbon din molecula hidrocarburii de 1,54 Å (etena). Centrii activi sînt grupe de atomi numite „multipleți" — situate pe anumite porțiuni ale rețelei cristaline ale catalizatorului. Reacția între două molecule:

$$AB + CD \rightarrow AC + BD \text{ sau } AB + K \rightarrow AK + BK;$$

$$CD + K \rightarrow CK + DK,$$

are loc prin interacția ambelor molecule cu centrii activi ai catalizatorului prin intermediul *„complexului multiplet"*. Se prezintă mai jos evoluția unei astfel de reacții:

cu ruperea legăturilor de valență A—B și C—D și cu formarea legăturilor A—C și B—D (s-au notat prin puncte centrii activi ai catalizatorului).

În dezvoltarea ulterioară a acestei teorii, principiul *„corespondenței geometrice"* s-a completat cu principiul *„corespondenței energetice"*, conform căruia energia de legătură între centrii activi (multipleți) și atomii adsorbiți trebuie să aibă o valoare optimă, permițînd formarea și apoi descompunerea complexului multiplet intermediar. Energia de formare E_f a complexului multiplet poate fi dedusă din relația:

$$E_f = -Q_{AB} - Q_{CD} + (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = -Q_{AB} - Q_{CD} + q \quad (24)$$

iar energia de descompunere (E_d) după relația:

$$E_d = Q_{AC} + Q_{BD} - q \quad (25)$$

Mărimea $q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$ este suma energiei tuturor legăturilor cu catalizatorul, denumită *„potențial de adsorbție"*, iar Q este energia de legătură dintre atomii moleculelor reactante, precum și energia de legătură dintre atomii reactanți și atomii K ai catalizatorului. După cum E_f este mai mare sau mai mică decît E_d, formarea și descompunerea complexului multiplet reprezintă etapa determinantă de viteză a procesului, iar energia de activare a acestuia este dată de energia de activare a etapei celei mai lente, care se poate calcula cu ajutorul relațiilor (24) și (25). Mecanismul acțiunii catalizatorilor nu este suficient explicat considerînd factorul geometric și energetic al formațiunilor active de pe suprafață. Actul catalitic constă dintr-o succesiune de reacții chimice, unde catalizatorul este unul din parteneri și, ca în orice transformare chimică cu participarea mai multor parteneri, reacția va fi determinată de proprietățile electronice ale fiecărui partener. Atomii sau grupele de atomi de pe suprafața activă nu au vecinătăți electronice similare, pot avea valență, coordinație, grad de polarizare diferit. Într-o analiză mai completă a mecanismului c. heterogene, a fost normal să se determine legătura directă dintre activitatea solidului catalizator și proprietățile electronice: poziția agentului catalitic în sistemul periodic al elementelor (V. *Catalizatori*); caracterul „d" pentru metale, adică procentul de electroni neîmperecheați din orbitalele „d" ale metalului considerat; caracterul de semiconductor *N* sau *P*; conductibilitatea electrică; lucrul de extracție a electronului; starea de valență etc. S-a introdus astfel conceptul de *„factor electronic"*, care completează noțiunea de centru activ și fundamentează *„teoria electronică"* a c. heterogene. I. Pissarjevski (1916) a semnalat pentru prima dată relația posibilă dintre proprietățile electronice și catalitice ale solidelor. Teoria a fost dezvoltată, după 1948, îndeosebi prin cercetările efectuate de S. Z. Roghinski, Th. Volkenstein, Hauffe, Boudart, Dowden.

Structura electronică a catalizatorilor solizi și activitatea lor în procese catalitice. Din punctul de vedere al particularităților determinate de structura electronică, catalizatorii solizi se împart în două grupe importante: a) *solizi*, care prezintă conductibilitate electrică, la temperatura ambiantă, metale ($\sigma > 10^4\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) și oxizi și sulfuri, semiconductori ($\sigma = 10^2 - 10^3\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$), catalizatori specifici reacțiilor oxido-reducătoare (vezi tabelul 2); b) *oxizi-tip izolanți*, care nu posedă conductibilitate electrică sau prezintă o conductibilitate

slabă (10^{-9}— 10^{-11} $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) la temperaturi ridicate (400 — 500°C). 1) C. *pe metale*. Catalizatorii de acest tip sînt în principal metale de tranziţie, cu banda *d* parţial ocupată şi elemente de la limita seriilor de tranziţie din clasificarea periodică (Cu, Ag, Au). Aceste elemente se regăsesc în compoziţia unui număr important de catalizatori industriali. Metalele de tranziţie prezintă o structură electronică particulară. Aprecieri teoretice asupra structurii electronice a metalelor, caracterizate prin diagrama cunoscută sub denumirea de „diagrama benzilor", admit că nivelele electronice ale electronilor de valenţă ai atomilor izolaţi se grupează odată cu formarea cristalului metalic, în benzi de nivele, *N* fiind numărul total de atomi grupaţi. În metale, banda de conducţie se suprapune peste banda de valenţă, incomplet ocupată, iar electronii datorită mobilităţii lor trec cu uşurinţă, la temperatura ambiantă, din nivelele inferioare (banda de valenţă) spre nivelele superioare (banda de conducţie). Mobilitatea electronilor din aceste benzi explică conductibilitatea electrică şi termică a metalelor. Printre caracteristicile fundamentale ale metalelor se consideră şi posibilitatea expulzării unui electron din metal, sub influenţa unei excitaţii termice sau optice. Acest prag de energie este denumit „lucru de extracţie", φ, corespunzător energiei de ionizare a atomului izolat. La temperatura de zero absolut, φ determină nivelul electronic ocupat cel mai ridicat din banda de conducţie, denumit *nivelul Fermi* şi care este identic cu potenţialul chimic al electronului. Electronii de valenţă din metalele de tranziţie provin din două nivele de energie vecine, *3d* şi *4s*, în cazul nichelului. O parte din electronii *s* pot trece pe nivelul *d*, ceea ce conduce la prezenţa electronilor nepereche în nivelul *d*. În general numărul de electroni care lipsesc pentru completarea orbitalului *d* corespunde cu numărul de electroni care se găsesc pe banda *s*, cît şi cu numărul de electroni nepereche, sau „goluri" (sau „vacanţe") de electroni din banda *d*. Aceste particularităţi structurale unice ale metalelor de tranziţie determină proprietăţile lor speciale fizice şi chimice, cît şi proprietăţile catalitice. Chemosorbţia pe metale, care precede orice act catalitic, implică transfer de electroni, cu formarea unor legături reactant-metal, de forma legăturilor chimice. Deci chemosorbţia şi în continuare formarea complexului de suprafaţă este condiţionată de prezenţa orbitalelor *d* disponibile, adică nivelele electronice donoare sau acceptoare, în poziţii convenabile (factor electronic, factor geometric). Chemosorbţia pe metale poate fi asociativă şi disociativă. Chemosorbţia asociativă este specifică proceselor catalitice cu reactanţi cu molecule nesaturate (alchene, alchine, CO, compuşi carbonilaţi, compuşi organici cu O, S, N etc.). În acest caz electronii π ai legăturii multiple, sau dubletele neparticipante din atomii de O, S, N blochează 2 „goluri electronice" din banda *d* (cazul etenei), cu formarea a două legături covalente. În mod similar, la chemosorbţia asociativă a benzenului, participă şase electroni π din nucleul aromatic, care blochează şase goluri electronice din banda *d* din metal. Chemosorbţia pe metale a moleculelor saturate (hidrocarburi saturate; O_2; H_2; N_2 etc.) respectă mecanismul disociativ. Molecula de H_2 chemosorbită conduce la 2H, prin transferul a doi electroni care blochează două goluri electronice din banda *d*. Astfel de interacţiuni electronice au fost verificate experimental în multe cazuri, prin variaţia conductibilităţii electrice şi prin tehnica izotermei magnetice de adsorbţie (magnetizare-volum adsorbit), urmărind scăderea progresivă a paramagnetismului solidului, ca efect al scăderii concentraţiei „golurilor electronice", datorită chemosorbţiei donoare a reactantului. Analiza structurii electronice a catalizatorilor solizi poate să prezinte interes

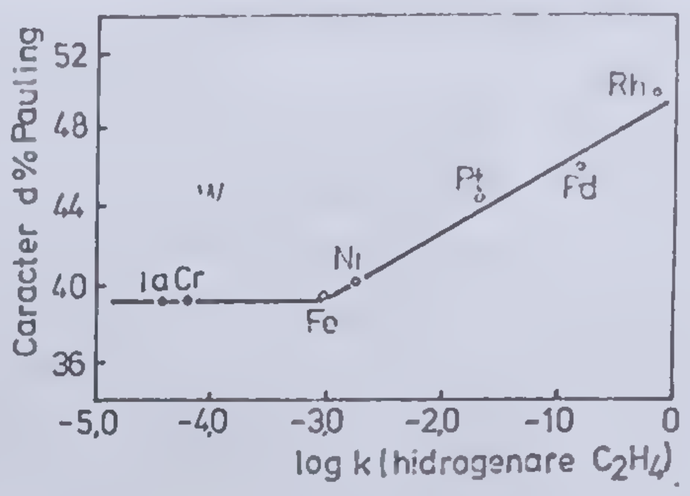


Fig. 6. Variaţia mărimii *d* pentru unele metale tranziţionale în raport cu reacţia de hidrogenare a etenei.

în cercetările privind selectarea catalizatorilor, alegerea catalizatorului optim pentru o reacţie dată. Pentru aceasta s-a urmărit stabilirea unor relaţii de interdependenţă între parametrii de structură şi activitate. De exemplu, în reacţia de sinteză a NH_3, etapa limitativă din punct de vedere cinetic este chemosorbţia (activarea) azotului. S-a constatat experimental, prin raportarea dependenţei activităţii specifice (k_{sp}) la numărul electronilor de valenţă a unor elemente, că se obţine o diagramă cu maxim pentru Fe ($3d^6$, $4s^2$). Energia de legătură a azotului cu suprafaţa fierului este practic similară cu energia necesară a sintezei NH_3. Un alt exemplu se prezintă în figura 6, unde s-a trecut dependenţa activităţii (log *k*) a unor metale tranziţionale, în reacţia de hidrogenare a etenei, funcţie de caracterul *d*: se observă o creştere a activităţii odată cu creşterea caracterului *d* al metalului catalizator (*d* % după Pauling). 2) C. *pe semiconductori* (v. *Semiconductori*). În practica c. heterogene s-au impus catalizatori oxizi, simpli sau micşti, şi sulfuri nestoechiometrice, care din punctul de vedere al structurii electronice şi al variaţiei conductibilităţii electrice cu temperatura şi cu mediul oxidant sau reducător fac parte din clasa semiconductorilor şi sînt catalitic activi în reacţiile oxido-reducătoare: V_2O_5; Fe_2O_3; ZnO; NiO; MoO_3; CuO; Cu_2O; FeO; Fe_3O_4; Bi_2O_3; TiO_2; WO_3; $ZnFe_3O_4$; $MgFe_3O_4$; SnO_2; Cr_2O_3; MnO; CoO; Ag_2O; CeO_2; TiS_2; NiS; Cu_2S; Co_3O_4; $ZnCr_2O_4$; $ZnAl_2O_4$; $Bi_2(M_0O_3)_4$. Semiconductorii se clasifică în două clase *N* şi *P* (schemele formale din figurile 7 şi 8). După teoria benzilor, schemele structurale, convenţionale, ale oxizilor semiconductori se pot reprezenta ca în figura 7. Banda de valenţă corespunde grupelor energetice celor mai ridicate; la zero absolut şi banda de conducţie corespunde nivelului energetic atins de electronii de conducţie ai semiconductorului. Între aceste două benzi energetice se găseşte o bandă interzisă largă (figura 7) în cazul cristalelor ideale (Ge, Si),

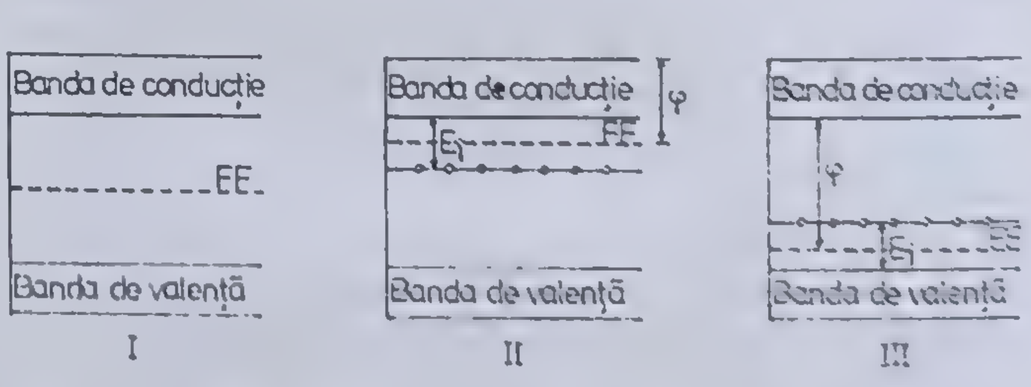


Fig. 7. Reprezentarea schematică a benzilor de energie din oxizii semiconductori:
I — semiconductor intrinsec; II — semiconductor *N*; III — semiconductor *P*; FF — nivel Fermi; φ — lucru de extracţie; E_i — energie de ionizare.

fără impurităţi sau defecte; este cazul semiconductorilor „*intrinseci*". Aceste solide nu sînt importante pentru c. Oxizii semiconductori „*extrinseci*" (figurile 7.II şi III) posedă

nivele energetice adiţionale plasate în banda interzisă, care provin: fie din nestocchiometria oxidului, fie prin introducerea în reţea a unor ioni străini (promotori electronici sau structurali), sau sînt defecte biografice ale reţelei cristaline care perturbă structura riguros periodică a cristalului. Electronii nivelului adiţional, plasat sub banda de conducţie (fig. 7, II) (nivel donor), pot trece în această bandă care îşi măreşte astfel concentraţia de electroni mobili. Dacă nivelul adiţional se găseşte deasupra benzii (zonei) de valenţă (fig. 7, III), atunci electronii din banda de valenţă pot trece spre nivelul adiţional (nivelul acceptor), iar în locul lor apar goluri (vacanţe) electronice pozitive. În diagrama menţionată, Fermi (F) este nivelul energetic maxim; lucrul de extracţie, φ, poate fi definit ca energia necesară pentru expulzarea unui electron din solid. Se prezintă mai jos cîteva scheme formale cu exemple de oxizi semiconductori cu defecte structurale şi cu nivele adiţionale, ioni străini în reţea, oxizi care se întîlnesc în compoziţia a diverşi catalizatori industriali (fig. 8). În schemele convenţionale din fig. 8 se prezintă semiconductorul oxidic cu exces de metal (tip N) ca în ZnO ($Zn_{1+x}O$), în care Zn ocupă poziţii interstiţiale (fig. 8, *a*). Electronii de valenţă ai acestor atomi formează nivele discrete donoare (semiconductor N). Oxizii semiconductori cu exces de oxigen ca în NiO_{1+x}, care prezintă în diagrama de benzi, vacanţe pozitive cationice (fig. 8, *b*). Un interes particular pentru cataliză îl prezintă posibilitatea de a substitui în reţeaua oxidului semiconductor de bază, unii cationi străini cu valenţă diferită. Substituţia unui cation din reţea cu un cation cu valenţă (sarcină) inferioară va fi compensată prin oxidarea unui număr echivalent de cationi, iar substituţia cu un cation cu valenţă superioară va fi compensată prin reducerea unui număr echivalent de cationi. Într-o soluţie solidă de Li_2O în NiO, atomii de Li^+ (valenţă inferioară) vor ocupa valenţele cationice din reţeaua normală a NiO; pentru fiecare ion Li^+ care înlocuieşte un ion Ni^{++} vor apare ioni de Ni^{+++} (fig. 8, *c*), adică un nivel acceptor localizat, iar conductivitatea în mediu oxidant al semiconductorului P va creşte. În cazul semiconductorului ZnO, cationii de Zn^{++} nu pot fi oxidaţi la o valenţă superioară, prezenţa ionilor de Li^+ substituiţi va fi compensată de atomii de Zn interstiţiali şi deci vor dispune de nivelele donoare, conductivitatea N a ZnO scade (fig. 8, *d*). Substituţia unor cationi din reţeaua semiconductorilor N sau P cu cationi cu valenţă superioară produce următoarele modificări, de exemplu: într-o soluţie solidă de La_2O_3 în NiO va dispare o sarcină pozitivă pentru fiecare cation de la La^{+++} care ocupă vacanţe cationice prin substituţia unui Ni^{++}, în consecinţă scade conductivitatea P a NiO (fig. 8, *e*). În mod similar, (fig. 8, *f*), în soluţia solidă de Al_2O_3 în ZnO, pentru fiecare ion de Al^{+++} care substituie un ion Zn^{++} va dispare o sarcină pozitivă, se introduce un electron în reţea, se creează noi nivele donoare localizate, ceea ce conduce la creşterea conductivităţii N a Zn O. În fig. 8, *g* şi 8, *h* se prezintă cazul unor oxizi semiconductori cu vacanţe anionice şi cationice. Influenţa şi rolul promotorilor (structurali) asupra activităţii catalitice a unor catalizatori semiconductori poate fi în multe cazuri explicată în mod semnificativ, prin modificările structurale menţionate mai sus.

Chemosorbţia şi reacţii pe catalizatori semiconductori. În etapa de chemosorbţie, prin interacţia moleculei de reactant cu centrii electronici ai catalizatorului (electroni şi vacanţe electronice) se formează, de obicei, două tipuri de legături diferenţiate prin energia de legătură: „tari" şi „slabe", respectiv: a) chemosorbţia prin legătură puternică, cînd electronii liberi sau golurile electronice libere ale reţelei participă direct la formarea legăturii, şi atunci vom avea: *legătură chemosorbită acceptoare* (N); b) chemosorbţia prin legături slabe care se produce fără modificarea numărului de electroni sau de goluri, din banda de conducţie sau de valenţă, particula chemisorbită rămîne neutră. Prin formarea legăturilor tari, mono- şi bi-electronice, se constituie sistemul

$Zn^{++}O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}O^{--}$

$O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}$

$\cdot Zn$

$Zn^{++}O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}O^{--}$

$O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}$

a — Oxidul de zinc cu exces de Zn în poziţie interstiţială ($Zn_{1+x}O$)

$Ni^{++}O^{--}Ni^{++}O^{--}Ni^{++}O^{--}$
$O^{--}Ni^{++}\oplus O^{--}Ni^{++}O^{--}Ni^{++}$
$Ni^{++}O^{--} \square O^{--}Ni^{++}O^{--}$
$O^{--}Ni^{++}O^{--}Ni^{++}\oplus O^{--}Ni^{++}$

b — Oxid de nichel cu defect de Ni (vacanţă cationică)

$Ni^{++}O^{--}Ni^{++}O^{--}Ni^{++}O^{--}$
$O^{--}Ni^{++}O^{--}\boxed{|Li^+|}O^{--}Ni^{++}$
$Ni^{++}O^{--}Ni^{++}O^{--}Ni^{++}O^{--}$
$O^{--}Ni^{++}O^{--}Ni^{++}O^{--}Ni^{++}$

c — Oxid de nichel cu conţinut de Li_2O în soluţie solidă

$Zn^{++}O^{--}Zn^{++}O^{--}\boxed{|Li^+|}O^{--}$
$\cdot Zn^+$
$O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}$
$Zn^{++}O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}O^{--}$
$O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}$

d — Oxid de zinc cu conţinut de Li_2O în soluţie solidă

$Ni^{++}O^{--}Ni^{++}O^{--}Ni^{++}O^{--}$
$O^{--}\boxed{|La^{+++}|}O^{--}Ni^{++}O^{--}Ni^{++}$
$Ni^{++}O^{--} \square O^{--}Ni^{++}O^{--}$
$O^{--}Ni^{++}\oplus O^{--}Ni^{++}O^{--}Ni^{++}$

e — Oxid de nichel cu conţinut de La_2O_3 în soluţie solidă

$Zn^+\ O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}O^{--}$
$O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}$
$Zn^{++}O^{--}\cdot Al^{+++}O^{--}Zn^{++}O^{--}$
$O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}O^{--}Zn^{++}$

f — Oxid de zinc cu conţinut de Al_2O_3 în soluţie solidă

$Fe^{+++}\ Fe^{+++}\ Fe^{+++}\ Fe^{+++}$
$O^{--}\ O^{--}\ O^{--}\ O^{--}$
$Fe^{+++}\ Fe^{+++}\ Fe^{+++}\ Fe^{+++}$
$O^{--}\ O^{--} \square O^{--}$

g — Oxid de fier cu vacanţă anionică

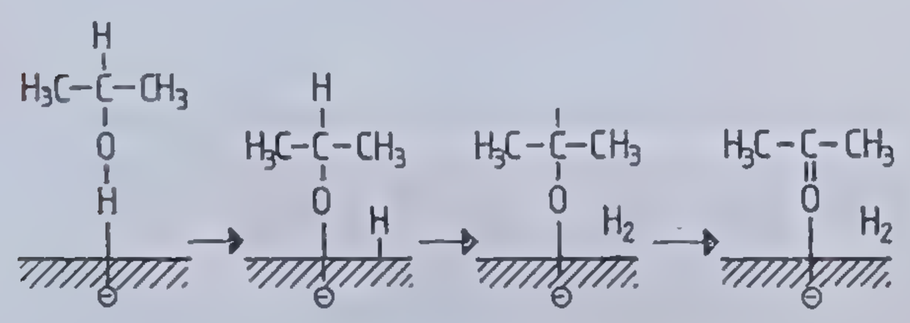
$Cu^+\ Cu^+ \square Cu^+$
$O^{--}\ O^{--}\ O^{--}\ O^{--}$
$Cu^+\ Cu^+\ominus\ Cu^+\ Cu^+$
$O^{--}\ O^{--}\ O^{--}\ O^{--}$

h — Oxid de cupru cu deficit de Cu_2O_{1+x} (vacanţă cationică)

Fig. 8. Scheme convenţionale ale oxizilor semiconductori: ● — simbolizează un electron mobil; ⊖ simbolizează o vacanţă mobilă; □ simbolizează un gol de cation sau de anion.

adsorbant-adsorbat cuantic unic, caracterizat prin proprietăţile electronice colective ale catalizatorului semiconductor şi ale moleculei de reactant. (Concentraţia electronilor şi a golurilor de electron pozitiv de pe nivelele donoare şi acceptoare; poziţia nivelului Fermi; lucrul de extracţie; energia de ionizare.) Transferul de electroni în sistemul adsorbit-adsorbant este dirijat de poziţia nivelului Fermi. Din punctul de vedere al teoriei electronice a catalizei pe semiconductori reacţiile catalitice se clasifică în: reacţii acceptoare accelerate de electroni liberi; reacţii donoare accelerate de golurile pozitive. După procesele de schimb, în complexul activat de suprafaţă apar: radicali, ioni radicali, ioni, sau fragmente fixate pe centrii de adsorbţie (legături slabe). Electronii liberi, sau „golurile libere", se mai numesc şi „valenţe libere" ale suprafeţei, negative respectiv pozitive, care pot migra pe întreaga suprafaţă a cristalului. În condiţiile echilibrului electronic pe suprafaţă, particulele chemisorbite se vor găsi: în starea legăturii „slabe" (N_0), legăturii puternice acceptoare (N_-) şi donoare (N_+). Dacă notăm cu N numărul total de particule chemosorbite, vom avea următoarele valori: $\eta_0 = N_0/N$; $\eta_- = N_-/N$; $\eta_+ = N_+/N$, adică: $\eta_0 + \eta_- + \eta_+ = 1$. Pe suprafaţa catalizatorului semiconductor, conţinutul relativ al diferitelor forme de chemosorbţie, menţionate mai sus, şi capacitatea de reacţie a acestora, respectiv activitatea catalitică este determinată de poziţia nivelului Fermi.

Mecanismul electronic al reacţiilor heterogene pe semiconductori. Reacţia dintre moleculele saturate: $AB + CD \rightleftharpoons AC + BD$ poate decurge după două direcţii (figura 9): a) ambele molecule se disociază pe suprafaţa solidului şi se formează 4 fragmente (radicali) adsorbiţi prin legături puternice (atomii B şi D) şi legături slabe (atomii A şi C); b) se adsoarbe o singură moleculă, iar cea de a doua interacţionează cu particulele adsorbite din fază gazoasă. În etapa iniţială a procesului, în ambele cazuri participă valenţe libere de pe suprafaţă. De exemplu, pentru dehidrogenarea alcoolului izopropilic, s-a propus următoarea schemă formală:



În prima etapă se produce interacţia moleculei de alcool cu valenţa liberă a suprafeţei (de exemplu electron liber din zona de conducţie) şi rezultă radicalul adsorbit $(CH_3)_2CHO$ şi un atom de H care în etapa următoare se combină cu un atom de hidrogen din radicalul adsorbit şi se formează produsul $(CH_3)_2CO$ care se desoarbe (acetona). Teoria electronică a c. heterogene, care este o dezvoltare şi o oarecare generalizare a teoriei centrilor activi, cu toate că constituie un real progres în sensul înţelegerii actului catalitic, prezintă totuşi o serie de lacune privind îndeosebi: activitatea catalizatorilor; chimismul proceselor; dificultăţile de a defini nivelele energetice localizate; cît şi a structurii energetice a corpurilor solide. În destule reacţii simple se observă o suficientă similaritate între mecanismele electronice şi mecanismele propuse în cadrul cercetărilor privind cinetica proceselor heterogene-catalitice cu reactanţi în stare adsorbită (disociativ sau nedisociativ), sau reactanţi în fază gazoasă.

C. pe bază de complecşi. Teoria cîmpului cristalin şi a cîmpului liganzilor. S-a arătat că interacţia electronică reciprocă reactant-catalizator conduce la formarea unor

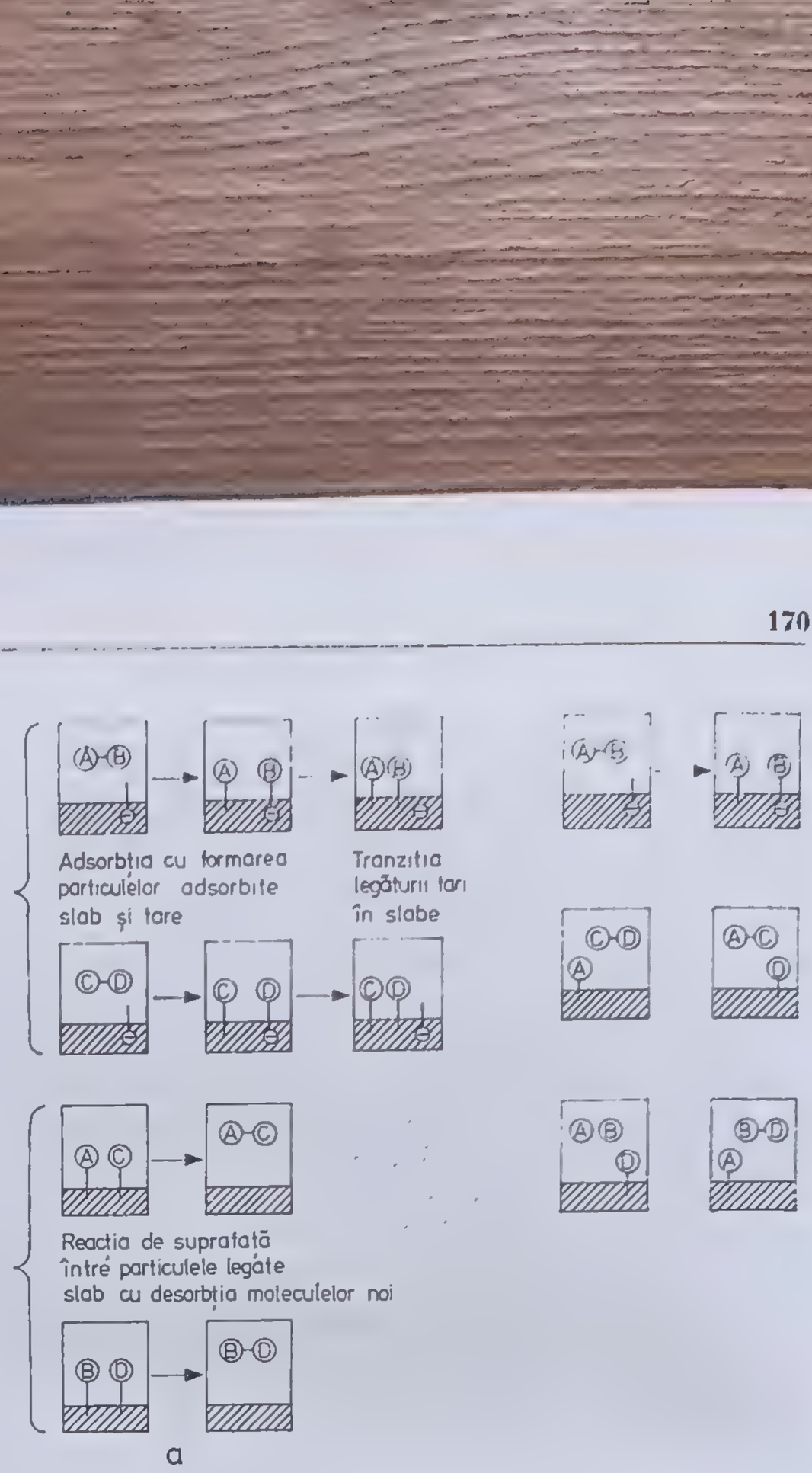


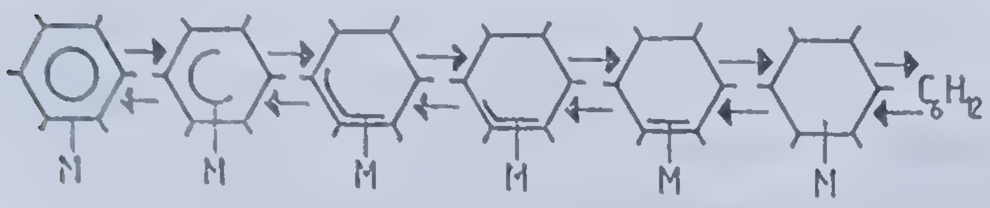
Fig. 9. Două tipuri de reacţii de suprafaţă:
a — formarea completă a produselor pe suprafaţă; *b* — formarea parţială a produselor pe suprafaţă şi parţială la intersecţia moleculelor ce se găsesc în faza gazoasă cu radicali adsorbiţi.

complecşi activaţi intermediari de suprafaţă, cu un înalt potenţial energetic. Mecanismul de formare şi de descompunere a acestor complecşi de suprafaţă se poate elucida în mod general, pe baza teoriei moderne a *complecşilor de coordinaţie* (din chimia combinaţiilor complexe), respectiv teoria *cîmpului cristalin* şi a *cîmpului liganzilor*. Aceste concepţii pot fi utile atît pentru explicarea actului catalitic în complexitatea lui, cît şi a rolului suportului, corelat cu activitatea în cazul catalizatorilor, componentă activă/suport.

Abordarea problemelor de chemosorbţie şi a c. pe baza conceptelor teoriei combinaţiilor complexe se justifică prin faptul că la suprafaţa catalizatorului de orice natură ar fi (metal, oxid semiconductor, oxid izolator) particulele ce constituie reţeaua cristalină a solidului sînt incomplet coordinate (vacanţe de coordinare ale ionului metalic), fiind astfel capabile de a forma noi legături. Teoria cîmpului cristalin (H. A. Bethe (1929)) consideră că se formează complecşi stabili ai metalelor de tranziţie cu liganzi, care pot fi chiar molecule de reactant, ca urmare a interacţiei electrostatice între ionul central şi liganzi. Liganzii sînt consideraţi ca sursă a cîmpului electric exterior, fără intervenţia structurii orbitelor lor electronice. Mai recent, teoria cîmpului liganzilor, dezvoltată pe baza metodei orbitalelor moleculare (Van Vleck — 1935 şi D.A. Dowden — 1961) consideră atît structura electronică a ionului central cît şi a liganzilor. Teoria c. pe bază de complecşi include atît factorul geometric, cît şi pe cel electronic. Astfel, folosind modelul combinaţiilor complexe se fundamentează postulatul că sistemul reactant-catalizator este un sistem unic, iar pe baza teoriei cîmpului liganzilor se pot calcula nivelele energetice şi se pot face aprecieri asupra tipurilor de legături.

În lumina acestei teorii, se pot postula o serie de generalizări. Prin coordinare se produce o activare a reactantului, prin modificarea densităţii electronice şi a tăriei legăturilor interatomice din moleculă. Reactantul funcţionează ca ligand

față de centrii activi ai catalizatorului. Molecula de reactant astfel activată, datorită perturbărilor electronice care au loc, poate reacționa cu ușurință. În c. pe metale, între reactant și centrii activi ai suprafeței metalului (de tranziție) se pot forma legături de tip π și σ, implicînd orbitali antilianți ai moleculelor ce se adsorb. De exemplu la hidrogenarea benzenului, acesta se adsoarbe cu planul ciclului paralel cu suprafața, electronii π ai ciclului aromatic interacționează cu un orbital *d* liber al metalului tranzițional ; legătura se poate forma și prin interacția dintre orbitalii *d* ocupați ai metalului și orbitalii antilianți ai moleculei aromatice. Hidrogenarea se poate realiza prin adiția în trepte a hidrogenului radicalic, ca în schema de mai jos, cînd se formează particule legate π : C_6H_7 ; C_6H_8 ; C_6H_9 ; C_6H_{10} (ciclohexenă adsorbită) care poate fi legată π sau σ :



În cazul catalizatorilor semiconductori (în deosebi oxizi ai metalelor de tranziție) legăturile de chemosorbție se realizează prin interacții electronice, reactant-catalizator. Pe suprafață se pot forma straturi neutre sau încărcate din punct de vedere electric. Astfel, de exemplu, oxidul de crom nestoechiometric, cu exces de oxigen (semiconductor de tip *P*), are în rețea cationi Cr^{4+}. Cationii cu configurația d^2 prezintă o tendință puternică de a-și restabili simetria octaedrică, de a-și reface coordinarea pe care o au ionii din interiorul cristalului, starea $Cr^{3+}(d^3)$. Astfel, cationii Cr^{4+} neecranați tind să capteze un electron de la liganzii săi, ducînd la o încărcare pozitivă a ligandului (fig. 10, I).

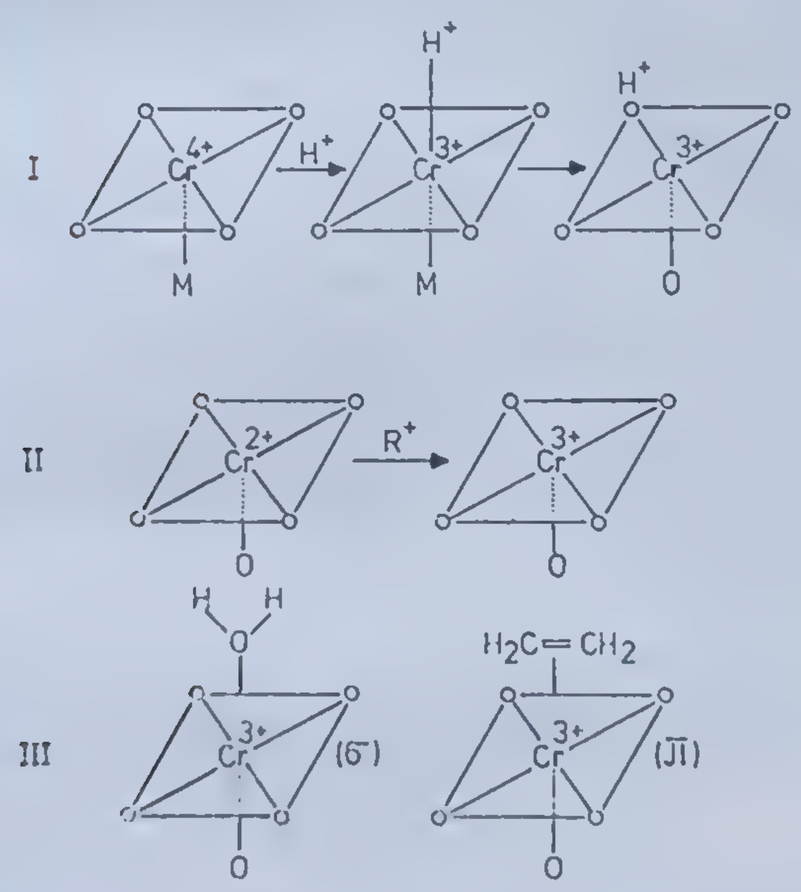
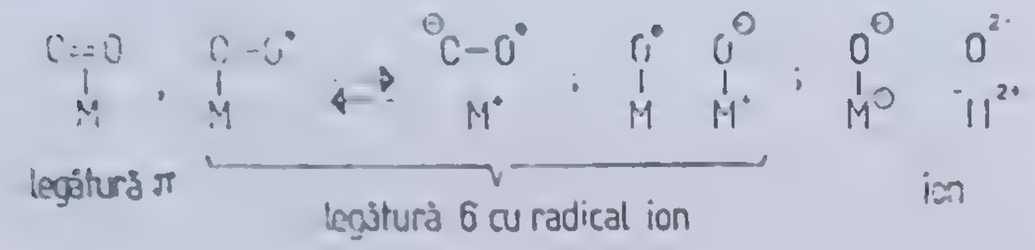


Fig. 10. Starea de valență a cromului în complecși de suprafață.

Dacă însă oxidul de crom nestoechiometric de pe suprafață posedă crom în exces (semiconductor de tip *N*) vor exista ioni Cr^{2+} neecranați, care vor avea aceeași tendință de a-și reface numărul de coordinație șase și să treacă în starea de oxidare Cr^{3+}, prin cedarea de electron ligandului (fig. 10, II), ducînd la o încărcare negativă a ligandului. În același timp, pe suprafața semiconductorului există și ioni Cr^{3+} care pot forma legături de adsorbție σ sau π mai puțin polarizate (fig. 10, III). În modul acesta, pe suprafața catalizatorului semiconductor pot exista forme donoare, acceptoare sau neutre de chemosorbție, care conduc la formarea unor combinații complexe superficiale cu energie de stabilizare maximă. Ionii de metal în stare de oxidare diferită, cu sarcină de coordinație anormală, se formează prin : a) deshidratarea hidroxidului din care s-a preparat catalizatorul (eliminarea OH^-) conduce la ioni Cr^{3+} incomplet coordinați ; b) prin tratament reducător al catalizatorului se poate elimina din oxigenul rețelei, formîndu-se ioni de crom superficial, tetra- și chiar tri-coordinați, iar un număr echivalent de cationi trec în starea de valență inferioară ($2\,Cr^{3+} + 2e^- \rightarrow 2\,Cr^{2+}$). Geneza și evoluția complecșilor de adsorbție în cataliza pe oxizi semiconductori, corelată cu activitatea lor în reacții oxido-reducătoare, se poate explica prin participarea cationului metalului de tranziție și a liganzilor, dintre care unul va fi molecula adsorbită, iar restul-anionii rețelei cristaline. Se cunosc o serie de confirmări experimentale privind teoriile discutate. Astfel, în reacțiile catalitice cu participarea etenei și acetilenei (hidratare, hidroclorurare, sinteza acetatului de vinil) sînt active combinațiile metalelor cu tendința puternică de a forma complecși π, cum sînt ionii cu configurația d^{10} (Hg^{2+}, Cu^+, Ag^+, Pt° etc.). În reacțiile de polimerizare stereospecifică a etenei, la presiune medie, cu catalizatorul pe bază de Cr_2O_3, speciile active sînt cationi superficiali Cr^{5+}. De asemenea se consideră că speciile active din catalizatorul V_2O_5 — MoO_3, activ în reacția de oxidare a benzenului la anhidridă maleică, și a naftalinei și *o*-xilenului la anhidridă ftalică, sînt ionii V^{4+}. S-a mai semnalat, că pentru polimerizarea etenei, catalizatorii cei mai activi au nivelul *d* foarte apropiat de nivelul π al alchenei. Teoria cîmpului liganzilor poate să aducă unele precizări și în cazul interacției metal-suport. În multe cazuri, suportul nu este considerat numai ca o componentă care participă la formarea catalizatorului prin proprietățile sale mecanice și texturale, dar și printr-o implicare directă. Astfel, se face presupunerea că între atomii și ionii metalului depus pe suport și rețeaua cristalină a suportului pot exista interacții, care asigură ancorarea ionilor metalici în stratul superficial al rețelei cristaline a suportului. De exemplu, în cazul suportului pe bază de γ-Al_2O_3, oxid cu structură spinelică, ionii de oxigen formează o rețea cu fețe centrate cu goluri octaedrice și tetraedrice, deci două tipuri de simetrie. Se știe că activitatea catalizatorilor pe bază de Cr_2O_3 sau NiO, în reacții oxido-reducătoare, este asigurată dacă se utilizează la prepararea catalizatorilor suportul de γ-Al_2O_3. În aceste condiții se consideră că ionii de crom sau de nichel pot ocupa poziții octaedrice, din stratul superficial al suportului. În schimb silicagelul, în care lipsesc pozițiile octaedrice, nu se utilizează ca suport pentru catalizatorii menționați. Pe baza concepțiilor prezentate se pot considera unele aspecte generale ale teoriei c. heterogene pe metale și semiconductori cît și o dezvoltare a noțiunii de centru activ : a) centrii activi ai catalizatorilor sînt atomi sau cationi ai metalelor tranziționale, incomplet coordinați, cu orbitali atomici *d* disponibili (număr de coordinație și stare de valență nenormale) ; b) liganzii (moleculele de reactant) cu orbitalii liberi și de simetrie corespunzătoare pot forma legături σ sau π cu centrii activi ; c) orbitalul atomic *d* neocupat formează legături coordinative cu molecule ce au o pereche de electroni neparticipanți și acționează ca centri acceptori, acizi Lewis ; d) un orbital atomic *d* semiocupat (avînd un electron nempereche) acționează ca o valență liberă și permite reacția cu o specie radicală, formată fie prin ruperea homeopolară a unei legături simple, fie prin excitarea unei duble legături ; e) o moleculă dată se poate chemosorbi pe un centru activ în

mod diferit (de exemplu O_2)

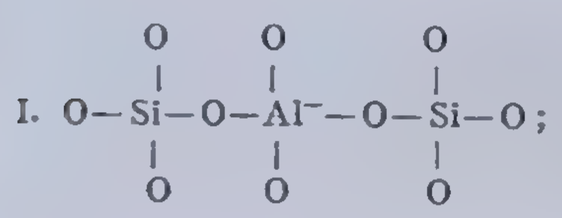


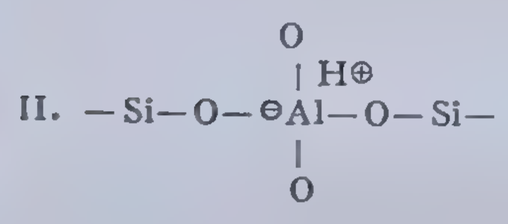
f) adsorbția unei molecule poate avea loc pe unul sau mai mulți centrii.

Cataliza acidă în sistem heterogen

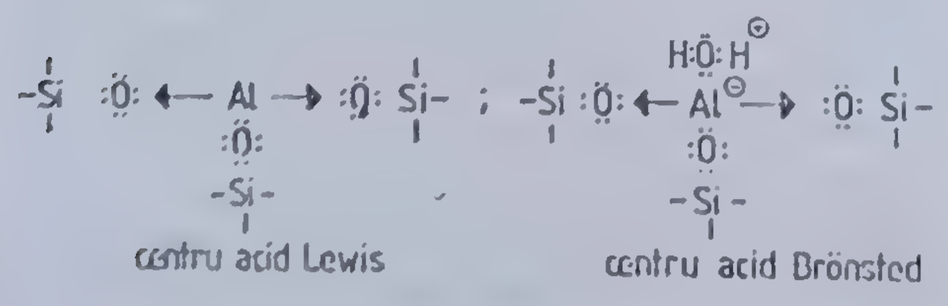
C. acidă cuprinde procesele heterolitice, menționate în clasificarea din tabelul 2 și care au loc în prezența catalizatorilor solizi, oxizi sau oxizi micști, cu proprietăți acide, adică sînt capabili de a dona protoni (centri acizi Brönsted) sau de a accepta electroni (centri acizi Lewis). Catalizatorii cei mai frecvent utilizați sînt: γ-Al_2O_3 și mai ales oxizi micști, alumo-silice amorfă, alumosilicați cristalini de tipul zeoliților sintetici și naturali, silice-magnezie etc. Catalizatorii acizi sînt izolanți, nu conțin în masă electroni sau goluri electronice mobile.

Activitatea, natura și geneza centrilor activi acizi. Oxidul mixt, *alumo-silice*, conține Si-tetracoordinat și cu valența 4; Al-tetracoordinat și cu valența 3. În condițiile de preparare se produce o înlocuire izomorfă a unor atomi de Si cu Al, legat de Si cu punți de oxigen (Al—O). În modul acesta, conform cu teoria (Pauling), fiecare tetraedru AlO_4 va avea un exces de sarcină negativă (schema I).

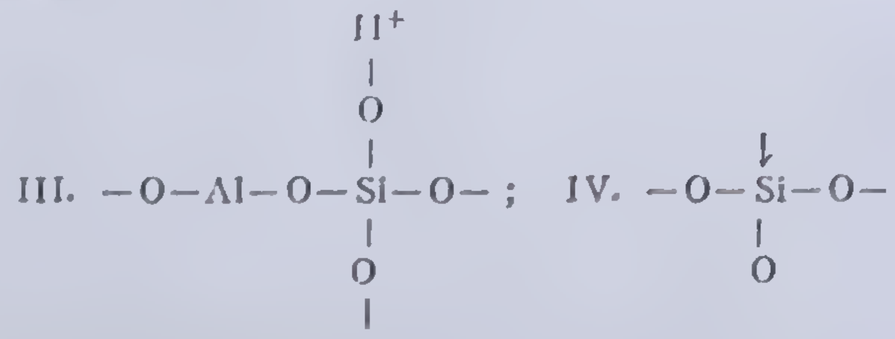




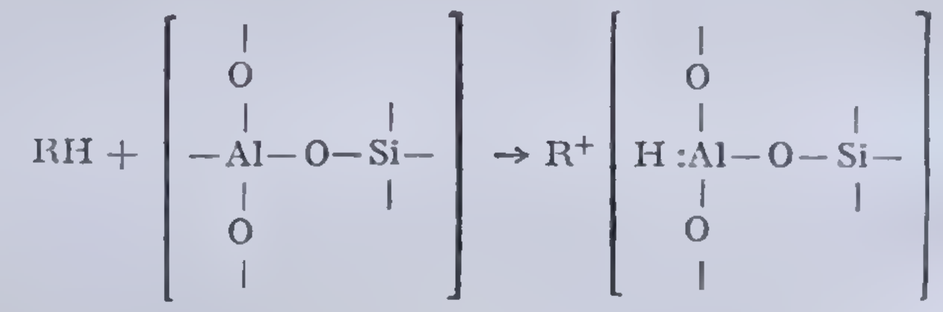
Centrul negativ se poate asocia cu un proton pentru a forma un centru protonic, sau centru acid Brönsted (schema II). În acest catalizator mixt SiO_2—Al_2O_3, tetraedrii de AlO_4^- sînt dispuși în rețea înconjurați de tetraedrii de SiO_4. Altfel exprimat se poate considera că atomul de aluminiu acceptor poate primi un dublet electronic pentru ocuparea straturilor *p*; în modul acesta se formează centrii acizi tip Lewis (acceptori), care prin adsorbția unei molecule de apă trec într-un centru acid Brönsted (donor de protoni) ca în schemele:



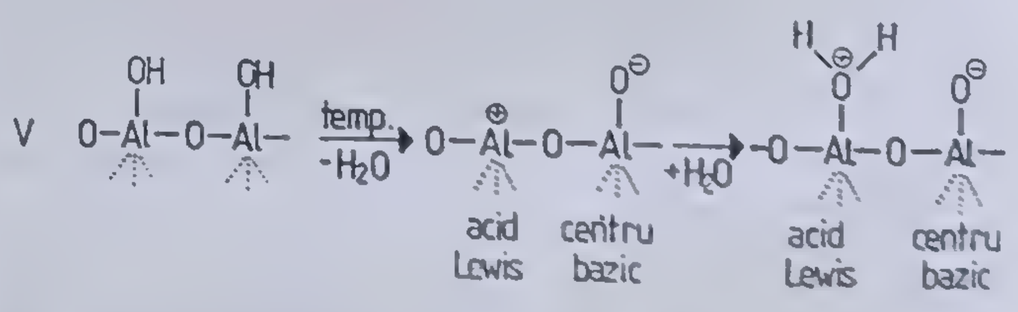
Se mai consideră că tetracoordinarea aluminiului nu este obligatorie pentru apariția unui proton mobil în rețeaua alumosilicei. Aceasta poate proveni dintr-o deplasare electronică de la grupul silanol superficial spre atomul de aluminiu (schema III):



Unii autori susțin că prin tratamente termice la temperaturi mai ridicate se pot forma straturi de atomi de siliciu acceptori, acizi Lewis mai puternici ca cei corespunzători aluminiului acceptor (schema IV). Se mai estimează că centrii activi, în sensul acidității Lewis, sînt atomii de Al tricoordinați, astfel înconjurați, încît pot trece cu ușurință în forma tetracoordinată, sub acțiunea reactantului chemosorbit (Oblad, Mills), ca de exemplu în etapa de inițiere a reacției de cracare a hidrocarburilor saturate, cu formarea intermediarului ion de carboniu, prin desprinderea unui ion de hidrură de la reactantul hidrocarbonat: $-\overset{|}{\underset{|}{C}}:H \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C^{\oplus}}} + :H^{\ominus}$



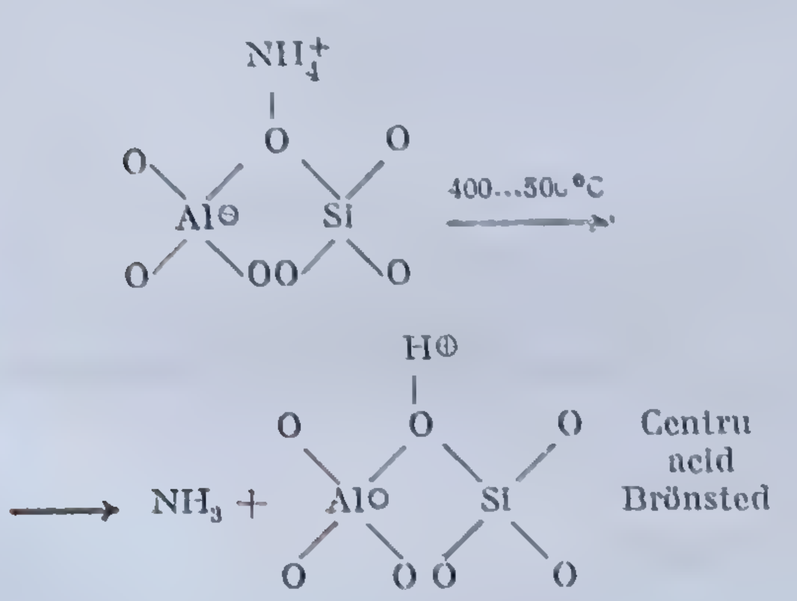
Aciditatea Al_2O_3 (gama sau eta) se explică după diverse ipoteze astfel: a) în structura spinelică a Al_2O_3, ionii de aluminiu sînt localizați în poziții diferite, atît în goluri tetraedrice, cît și octaedrice, această distribuție nesimetrică a sarcinilor conduce la un exces de sarcină pozitivă pe un tetraedru; b) alumina (gama) are o structură spinelică cu defecte, în prezența apei adsorbite poate capta hidroxili în vacanțele anionice și protoni în vacanțele cationice. Cercetările experimentale (IR, RES, aciditate) confirmă ipoteza că tratamentul termic al hidroxizilor de aluminiu (operație obligatorie la prepararea Al_2O_3 active) prin eliminarea apei, respectiv prin deshidratarea suprafeței se formează „cationi superficiali", defecte acceptoare, care sînt centrii acizi Lewis, alături de centrii bazici. Centrii acizi au tendința de a adsorbi molecule donoare de electroni (reactanți), formînd legături covalente, complecși de suprafață, etapa primară a procesului catalitic. În cazul cînd donorul este o moleculă de apă, atunci centrul acid Lewis se transformă în centru acid Brönsted, după schema *V*:



Zeoliții sau sitele moleculare (v. *Zeoliți, Catalizatori*), alumosilicații alcalini se caracterizează printr-o structură cristalină regulată și bine definită, cu un raport SiO_2/Al_2O_3 ridicat, cu o distribuție de pori și canale uniforme, cu diametrul de 3 — 20 Å. Cationii alcalini ai zeoliților se schimbă cu alți cationi, de obicei cu: H^+, NH_4^+, Ca^{++}; Mg^{++}; Ba^{++}; Fe^{+++}; La^{+++}; Ni^{++}. Unitatea structurală cristalină a zeoliților este celula sodalitică formată din 24 de tetraedri. Dacă aceste unități sodalitice se leagă între ele cu fețele hexagonale față în față se obține o structură caracteristică zeoliților tip X, Y,

cu dimensiuni ale porilor (cavităților) de 8—9 Å (10—13 Å). Rețelele zeoliților au cavități (canale) care comunică între ele prin alte canale intercristaline. În modul acesta se asigură difuzia reactanților din mediul exterior, cît și contradifuzia produselor de reacție din interiorul granulei, factori care vor condiționa și viteza reacțiilor chimice respective. Conversia, randamentul, selectivitatea reacțiilor catalizate pe zeoliți vor fi determinate de: concentrația și tăria centrilor acizi; de raportul SiO_2/Al_2O_3; de diametrul și forma canalelor; de difuzia produsului de reacție și contradifuzia selectivă a produselor principale rezultate. Un factor esențial se referă la corespondența dintre diametrul moleculei de reactant și al canalului din catalizator (zeolit). Zeoliții cu aciditate ridicată se obțin prin descompunerea termică a zeolitului schimbat cu NH_4^+, cu următoarea secvență:

$$Na—Ze \rightarrow NH^+—Ze \rightarrow H—Ze.$$



În industria de prelucrare superioară a petrolului, în instalațiile moderne de cracare catalitică (a motorinei) și în industria petrochimică se utilizează zeoliți sintetici tip X, Y (mordenit, faujasit), ZSM-5. Reacțiile în cataliza acidă heterogenă, în special transformările hidrocarburilor, ale alcoolilor au loc prin interacția reactantului cu centrii acizi de specii diferite, cu formarea ionilor de carboniu (v. *Ioni de carboniu*), în complexul de adsorbție. Natura și geneza centrilor acizi din zeoliți se interpretează pe aceeași bază ca și în cazul alumosilicei sau aluminei.

Cataliza omogenă.

În c. omogenă, reactanții și catalizatorul formează o singură fază, gazoasă sau lichidă. Rolul și funcția catalizatorului de a mări viteza de reacție, prin micșorarea energiei de activare, formarea și descompunerea complecșilor de tranziție dintre reactant și catalizator se supun acelorași legi și teorii cunoscute în c. heterogenă. Nu se poate discuta despre o diferență chimică fundamentală între c. omogenă și heterogenă, diferența esențială constă în starea fizico-chimică a catalizatorului. C. omogenă se caracterizează, comparativ cu c. heterogenă, prin viteze de reacții crescute și mai ales prin selectivități mai mari. Din studii cinetice rezultă că viteza de reacție în c. omogenă este direct proporțională cu concentrația catalizatorului și a reactanților.

C. *omogenă cu acizi și baze.* C. omogenă acido-bazică se referă la un număr important de reacții, în deosebi din industria organică: esterificare, hidroliză, alchilare, polimerizare, halogenare, nitrare, aldolizare, hidratare-deshidratare, condensare etc. După definiția dată de Brönsted și Lowry (1923), catalizatorii acizi sînt substanțe susceptibile de a ceda protoni, iar catalizatorii bazici sînt substanțele capabile de a accepta (capta) protoni. După teoria Lewis, catalizatorii acizi sînt substanțe deficitare în electroni (electrofili) iar cei bazici — substanțe care posedă o pereche de electroni disponibili (nucleofili). Putem reprezenta, ca mai jos, o reacție acido-bazică în c. omogenă, pentru un proces la care participă catalizatorul acid A, substratul (reactantul) S cu caracter bazic, B baza conjugată a lui A, SH^+ complexul intermediar, în general un ion de carboniu

$$A + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B + SH^+ \xrightarrow{k_2} X \qquad (26)$$

acid bază bază acid produs

Etapa determinantă a vitezei poate fi transferul de proton sau descompunerea complexului intermediar. În soluție apoasă, cu un catalizator acid AH, viteza reacției poate fi dată de relația:

$$V = k_e + k_{AH}[AH] + k_H[H^+] + k_B[A^-] + k_{OH}[OH^-] \qquad (27)$$

unde: k reprezintă constanta catalitică a solventului, a acidului neionizat, a protonului, a bazei conjugate și a ionului de hidroxil. În dependență de natura catalizatorilor se disting cîteva direcții ale cataliziei acido-bazice: a) reacții cu catalizatori acizi în care activarea reactanților (substratului) este realizată de: ionii H_3O^+ (c. acidă specifică); de acizii Brönsted în general (c. acidă generală); de acizii Lewis (c. electrofilă, $AlCl_3$, BF_3); b) reacții cu catalizatori bazici, în care activarea substratului este realizată de: ioni hidroxil OH^- (c. bazică specifică); acceptori de protoni în general (c. bazică principală); baze Lewis (c. nucleofilă, ioni carbonat, acetat). În solvenții aprotonici se poate realiza numai c. omogenă acidă și bazică generală. În cazul reacției: $S_1 + S_2 \rightarrow P_1 + P_2$ în prezența acidului AH, procesul catalitic se realizează după schema:

$$S_1 + HA \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} S_1H^+ + A^- \qquad (a)$$

$$S_1H^+ + S_2 \xrightarrow{k_3} P_2H^+ + P_1 \qquad (b)$$

$$P_2H^+ + A^- \xrightarrow{k_4} P_2 + AH \qquad (c)$$

Dacă etapa lentă este reacția (b) atunci viteza de reacție va fi:

$$\frac{d[P_1]}{dt} = k_3[S_1H^+] \cdot [S_2]$$

În cadrul aspectelor teoretice și cinetice ale c. omogene s-a stabilit o bună corelație între tăria acizilor și a bazelor, definite prin constantele de echilibru acido-bazice și activitatea catalizatorilor, conform cu ecuațiile:

$$k_A = G_A K_A^a; \text{ pentru c. acidă}$$

$$k_B = G_B K_B^b = G_B(1/K_A)^b; \text{ pentru c. bazică}$$

în care k_A și k_B = constante catalitice ale acidului și bazei, din viteza de reacție; G_A, G_B, a și b = constante care depind de substrat; K_A și K_B = tăria acidului și bazei utilizați drept catalizatori.

C. *omogenă prin complecși de coordinație și ioni metalici.* Elementele de tranziție pot forma complecși solubili cu stabilități diferite, avînd drept liganzi molecule de reactant cu proprietăți donoare de electroni. Se evidențiază elementele seriilor $4d$ și $5d$, care formează combinații complexe puțin stabile, prin interacția electronilor d cu electroni π din molecule organice (reactant). Aceste combinații complexe reactive sînt importante pentru c. omogenă. Se menționează activitatea carbonililor metalici, în principal de Co, Fe, Rh, Pd, în reacții de hidroformilare, hidrogenare, izomerizare, oxidarea etenei. De exemplu, în reacția de hidroformilare, între CO și o sare de cobalt se formează carbonili de cobalt și carbonil hidrură de cobalt $[HCo(CO)_4]$, care în

Tabelul 4

Principalele aplicaţii industriale ale cataliziei omogene

Procesul catalitic	Produse	Catalizator
Esterificare	Esteri organici esenţe	Acizi minerali
Hidratare	Acetaldehidă din acetilenă	Săruri de Hg^{2+}
Hidroliză	Acizi graşi, glicerină	Acizi minerali
Deshidratare	Alchene	H_2SO_4
Condensare	4,4′-Dimetil-1,3-dioxan (pt. izopren)	H_2SO_4
Alchilare	Benzine octanice, etilbenzen	$AlCl_3 \cdot HCl$
	Izopropilbenzen	HF, BF_3
	Dodecilbenzen	
Izomerizare (*n*-butan)	*i*-Butan	HF, BF_3
Condensare aldolică	Aldol	OH^-
Hidroformilare	Aldehide din $CO+H_2$+alchene	Co, Rh
Oxidare	Acetilaldehidă din etenă (procedeu Wacker)	$PdCl_2$, $CuCl_2$ (aquacomplecşi)
Oligomerizare butene	Alchene superioare	H_2SO_4

soluţie saturată (0,056 mol·l^{-1}) este un acid puternic. În prezenţa olefinei (bază Lewis) se formează un complex π de tranziţie (complexul activ intermediar) care asigură mersul reacţiei, sinteza aldehidelor.

În mod similar se realizează şi sinteza aldehidei acetice, prin hidratarea etenei, în prezenţa catalizatorului aquocomplex de Pd şi a complexului activat intermediar cu olefină (procedeul Wacker). A fost studiată reacţia de hidrogenare a benzochinonei şi a altor combinaţii organice în soluţie apoasă, cu catalizatori solubili de tip aquocomplecşi, în deosebi de cupru $Cu(H_2O)_n^{2+}$. Activarea hidrogenului constă în schimbul ligandului (H_2O) cu ion de hidrură;

$$Cu(H_2O)_n^{2+} + H_2 \rightarrow CuH(H_2O)_{n-1}^{\oplus} + H_3O^+$$

Molecula de hidrogen se scindează într-un ion de hidrură şi un proton şi astfel devine foarte reactivă. În tabelul 4 s-au menţionat principalele aplicaţii industriale ale c. omogene.

Bibl. : Sabatier P., *La catalyse en chimie organique,* Ed. Lib. Polytechnique, Paris, 1920; Germain J. E., *Catalyse hétérogène,* Ed. Dunod, Paris, 1959; Claudel B., *La Catalyse au laboratoire et dans l'industrie,* Ed. Masson, Paris, 1967; Krilov O. V., *Kataliz Nemetalih,* Ed. Himiia, Leningrad, 1967; Satterfield Ch. N., *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis,* M.J.T. Press, London, 1970; Thomas L.C., *Catalytic Processes and Proven Catalysts,* Academic Press, London, 1970; Nicolescu I. V., Nicolescu Ala, Angelescu Em., Terlechi Ana, *Preprint* Cong. Cat. Moskva, 1970; Tanabe Kozo, *Solid Acids and Bases, their Catalytic Properties,* Academic Press, London, 1970; Boreskov G. K., *Kataliz,* Ed. Nauka, Novosibirsk, 1971; Lefebvre G., Sajus L., Teyssie Ph., *Catalyse par Complexes de Coordination,* Ed. Techniă, Paris, 1972; Pancencov G. M., Lebedev V. P., *Himiceskaia Kinetika i Kataliz,* Ed. Himila, Moskva, 1974; Anderson J. R., *Structure of Metallic Catalysts,* Academic Press, London, 1975; Popescu A., Angelescu Em., *Procese catalitice în chimia hidrocarburilor,* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1976; Le Page J. F., Cosyns J., Courty P., Freund E., Jacquin Y., Marcilly C., Martino G., Miquel J., Montarnal R., Sugier A., Van Landeghem H., *Catalyse de contact,* Ed. Techniă, Paris, 1978; Muhleanov J. P., *Tehnologhia katalizatorov,* Ed. Himila, Leningrad, 1979; Minacev H. M., *Fotoelektronnaia spektroskopia i ee primenenie v katalize,* Ed. Nauka, Moskva, 1981; Nicolescu Ala, Ilie D. S., *Radiotermoluminescenţa aplicată la determinarea energiilor transferate prin intermediul defectelor şi rolul acestora în actul catalitic, în Rev. de chimie,* 12, 1984.

CATAROMETRU, detector folosit în cromatografia de gaze, al cărui principiu de funcţionare se bazează pe diferenţa de conductibilitate termică dintre component şi eluent. Măsurarea conductibilităţii termice a unui gaz cu ajutorul unui *filament metalic încălzit* este o metodă cunoscută din secolul trecut şi a stat la baza construirii de analizoare pentru amestecuri binare de gaze. **C.** a fost primul detector cu aplicabilitate largă în cromatografia de gaze, jucînd chiar un rol însemnat în dezvoltarea acestei metode analitice. Din punct de vedere constructiv, **c.** foloseşte un montaj electric în punte Wheatstone alimentată în curent continuu. Într-un astfel de montaj pot fi incluse două (figura 1,a) sau patru (figura 1,b) celule de conductibilitate. În celulele de conductibilitate se găsesc rezistenţe electrice, fie sub formă de filamente metalice (Pt, W), fie sub forma unor termistori. Rezistenţa electrică a acestora, în prezenţa unui gaz care străbate celula, depinde de variaţia mărimii transferului de căldură de la filament la pereţii celulei, care este specifică fiecărui gaz. Prin celulele notate cu R trece continuu gazul purtător (eluent) iar prin celulele notate cu C trece amestecul de gaz purtător şi componenta analizată, deci amestecul care iese din coloană. Celulele R şi C reprezintă deci celule de referinţă şi respectiv de măsură. Cînd prin ambele celule sau prin toate cele patru celule trece numai gazul purtător, rezistenţele lor fiind egale, instrumentul de măsură (G) al punţii măsoară linia de zero. Prezenţa componentei de analizat în fluxul celulelor C, modificînd conductibilitatea termică a mediului gazos din aceste celule modifică rezistenţa electrică a filamentelor şi ca urmare puntea se dezechilibrează. Instrumentul de măsură (G) măsoară în acest caz un curent electric de o intensitate proporţională cu concentraţia componentei în gazul purtător. Semnalul dat de detector pentru o componentă gazoasă este dependent de diferenţa dintre coeficienţii de conductibilitate termică a gazului purtător şi a componentei, de rezistenţa electrică a filamentelor, de tensiunea de alimentare a punţii şi de geometria celulelor. Detectorul cu patru celule dă un semnal de două ori mai mare în comparaţie cu detectorul cu două celule. Mecanismul transferului termic în celulele **c.** este foarte complex, depinzînd de mai mulţi factori. Pentru a men-

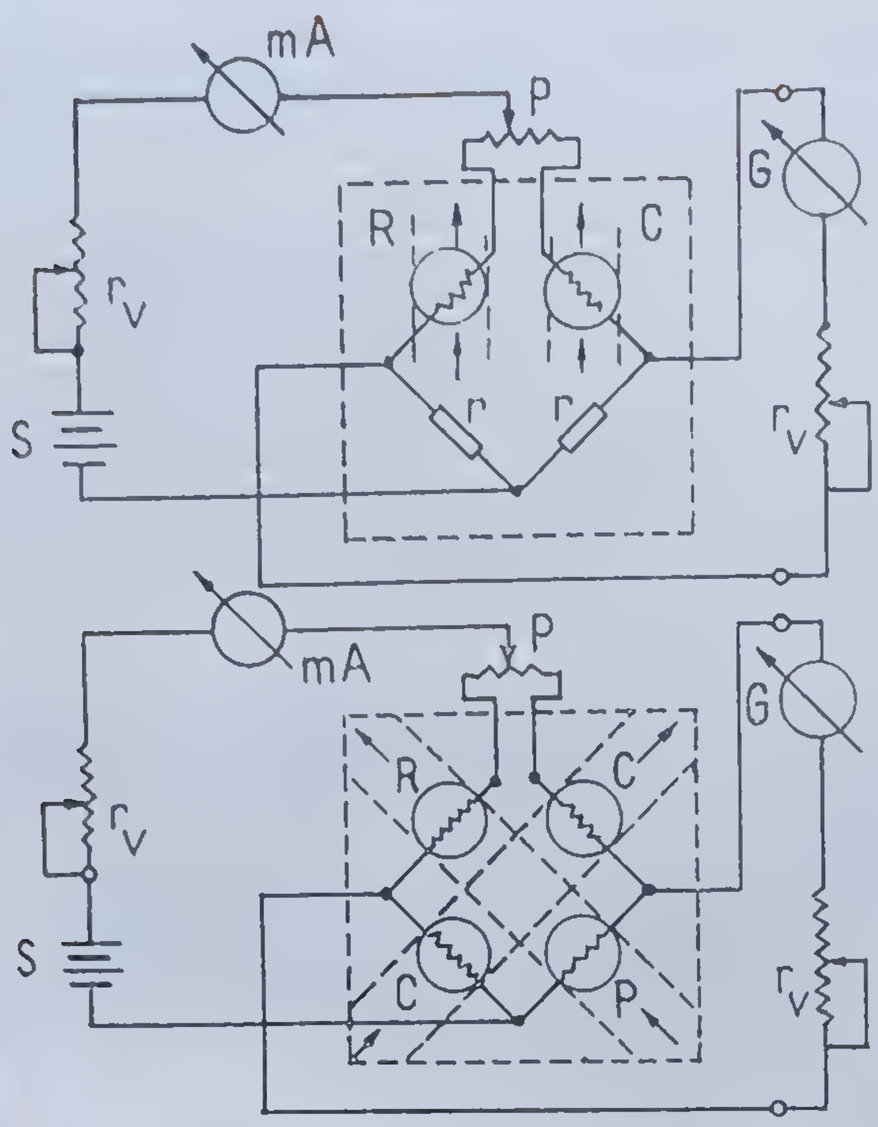
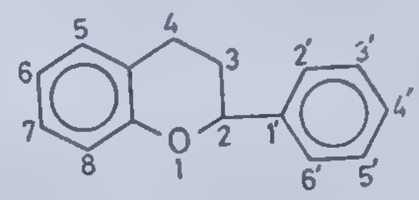


Fig. 1. Catarometru :
a) Schema unui catarometru cu două celule de conductibilitate : *R* — celulă de referinţă ; *C* — celulă de măsură ; *r* — rezistenţă fixă ; *S* — sursă de curent continuu ; *r* — rezistenţă variabilă ; *P* — potenţiometru ; *G* — galvanometru ; mA — miliampermetru ; b) Schema unui catarometru cu patru celule de conductibilitate.

ţine constantă linia de zero a c., şi deci reproductibilitatea semnalelor, puntea trebuie alimentată cu un curent electric constant. În acest scop se folosesc baterii de acumulatori sau surse stabilizate. O sensibilitate maximă se obţine utilizînd drept gaz purtător hidrogenul sau heliul. Determinarea hidrogenului în heliu sau a heliului în hidrogen este împiedicată de anomalii în comportarea acestui amestec din punct de vedere al conductibilităţii termice. Limita de sensibilitate a c. este cuprinsă între 10^{-5} şi 10^{-7} mg·cm^{-3}. Sensibilitatea c. poate fi mărită prin intercalarea între coloana cromatografică şi detector a unei camere de reacţie în care componenta de analizat este transformată într-un compus chimic mai uşor de detectat (derivatizare post coloană). Cuplarea c. la coloane capilare necesită reducerea dimensiunilor celulelor. Se folosesc în acest scop microcelule cu volumul de 2—100 μl.

Bibl. : Liteanu, C., Gocan, S., Bold, A., *Separalologie analitică*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981.

CATECHINE, substanţe naturale, de origine vegetală, care au la bază *flavanul* (sin. 2-fenil-dihidro-benzopiranul). **C.** sînt polihidroxiderivaţi ai flavanului, în care una dintre grupările hidroxilice ocupă poziţia 3 şi ca urmare în molecula lor apar doi atomi de carbon chirali (C_2 şi C_3), ceea ce face posibilă existenţa a două perechi de enantiomeri. Primu compus din această clasă, *catechina* propriu-zisă (3, 7, 5, 3′



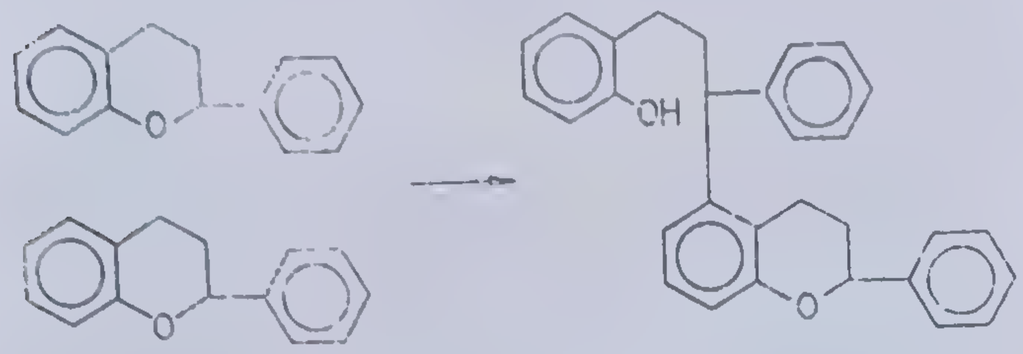
4′-pentahidroxiflavanul), a fost izolat din extractul lemnului de *Acacia catechu* (F. Runge, 1821). Cei patru izomeri optici ai săi : (+)- şi (−)-catechina — cu fenilul din 2 şi hidroxilul din 3 în poziţia *trans* —, (+)- şi (−)-epicatechina — cu aceiaşi substituienţi în poziţia *cis* — ca şi formele lor racemice, au fost identificate în resursele naturale. Diferitele c. se deosebesc prin numărul şi poziţia hidroxizilor grefaţi pe nucleele benzenice. Cîteva exemple sînt date în tabel. **C.** sînt substanţe solide cristaline cu p.t. ridicat, solubile în apă, etanol şi acetonă. În eter sau solvenţi nepolari (hidrocarburi etc.) se dizolvă foarte puţin. **C.** dau reacţiile caracteristice fenolilor : reacţii de culoare cu $FeCl_3$ (verde în cazul catechinei propriu-zise), bromurarea cu apă de brom, sau cuplarea cu sărurile de diazoniu cu formare de coloranţi azoici. **C.** se alchilează şi se acilează. Derivaţii *O*-acilaţi ai c. se găsesc şi în natură (ex. (−)-galocatechin galatul în care acidul galic esterifică oxidrilul din poziţia 3 a (−)-galocatechinei). Prin oxidare în condiţii controlate c. dau în prima etapă antocianidine şi în continuare flavanoli. Soluţiile lor alcaline se

Catechine *Tabelul 1*

Denumire (poziţiile grupărilor hidroxilice)	p.t., °C	*D* (solvent/temp.)	Sursa iniţială
(+)-Catechina (3,5,7,3′,4′)	175—177	+16° C (apă/18°C)	*Gambir* [1]
(−)-Catechina (idem)	175—177	−16,8°C (apă)	idem
(±)-Catechina (idem)	212—216	—	*Uncaria sp.*
(+)-Epicatechina (idem)	245	+60°C (acetonă+apă)	*Gambir*
(−)-Epicatechina (idem)	237—245	−69°C (etanol/25°C)	*Catechu* [2]
(±)-Epicatechina (idem)	224—231	—	„*Kino*" [3]
(+)-Galocatechina (3,5,7,3′,4′,5′)	181—183	+19,7°C (acetonă+apă)	*Casuarina equisetifolia*
(−)-Epigalocatechina (idem)	218	−67,5°C (etanol/18°C)	Ceaiul de Taivan
(−)-Epiazelechina (3,5,7,4′)	240—243	−50°C (etanol/10°C)	*Azfelia*

[1] Extract din ramurile şi frunzele de *Uncaria gambir.*
[2] Sucul îngroşat al lemnului de *Acacia catechu.*
[3] Produs obţinut din *Eucalyptus sp.* ş.a.

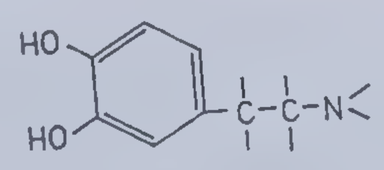
oxidează la aer, colorîndu-se în brun. La încălzire cu acizi minerali diluaţi au loc procese de condensare prin care se ajunge la *taninurile catechinice*, şi în final la *flobafene*. Spre deosebire de taninurile catechinice, flobafenele sînt insolubile în apă şi sînt colorate în roşu sau roşu-brun. Se presupune (K. Freudenberg) că în aceste reacţii legarea moleculelor de **c.** implică scindarea heterociclului, redată schematic



pentru prima fază a procesului. Trecerea **c.** în taninuri catechinice se realizează şi la încălzirea sau sub acţiunea enzimelor. Prin topire cu hidroxizi alcalini are loc degradarea moleculelor de **c.** cu formarea fenolilor şi acizilor hidroxibenzoici corespunzători. În aceste condiţii, din catechina propriu-zisă se obţine floroglucina şi acidul protocatechic. **C.** au proprietatea de a precipita gelatina din soluţie. Spre deosebire de taninurile catechinice, **c.** nu tăbăcesc pielea. În plante, **c.** fac parte din sistemele redox implicate în procesele metabolice şi sînt intermediari în sinteza taninurilor.
V. şi *Cromani*, *Flavone*, *Flobafene*, *Săruri de benzopiriliu* (antocianidine), *Taninuri*.

Bibl.: Bodea, C., *Tratat de biochimie vegetală*, Partea I, Fitochimie, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1964; Nenițescu, C. D., *Chimie organică*, vol. II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1979.

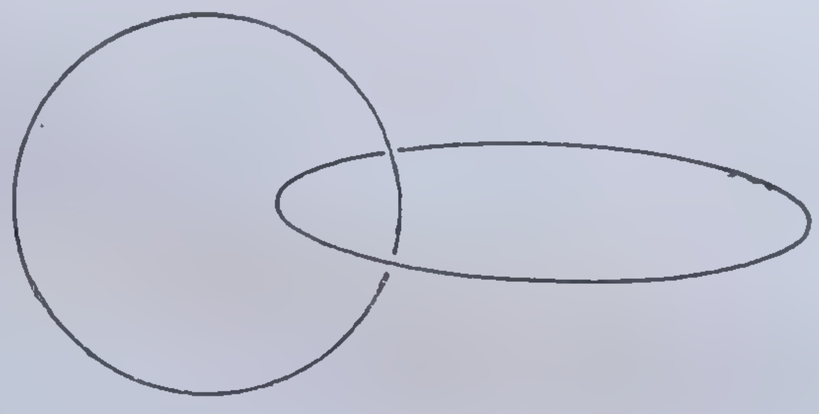
CATECHOLAMINE, familie farmacologică de substanţe chimice care au comună structura 1(β-aminoetil)-3,4-dihidrotiobenzen. **C.** sînt constituite din *adrenalină* (A) şi *noradrenalină* (NA), substanţe naturale, neurohormoni, mediatori chimici ai sistemului nervos simpatic (adrenergic), parte integrantă din sistemul nervos vegetativ, alături de sistemul nervos parasimpatic (colinergic) al cărui mediator chimic este acetilcolina (v. *Adrenalină*, *Noradrenalină*, *Acetilcolină*). NA şi A sînt sintetizate de organismul animal, prima în special la nivelul terminaţiilor nervoase adrenergice iar a doua la nivelul glandei medulo-suprarenală. Au fost studiate şi



dovedite experimental toate etapele biosintezei **c.** Biosinteza NA pleacă de la fenilalanină care, sub acţiunea unei hidrolaze, trece în tirozină, apoi în dopa. Intervenţia dopadecarboxilazei o transformă în dopamină şi aceasta sub influenţa dopamin oxidazei în NA. Transferul unui metil sub influenţa *N*-metil transferazei determină apariţia A.
C. sînt degradate în organismul animal sub influenţa monoaminooxidazei (MAO) şi catecholortometiltransferazei (COMT) în metanefrină şi normetanefrină, care sub influenţa unei conjugaze se excretă sub formă sulfoconjugată sau glucuronoconjugată. Aceleaşi enzime pot transforma **c.** în acid 3-metoxi-4-hidroxi mandelic(acid vanil mandelic), metabolitul principal de excreţie. MAO şi COMT participă la reglarea hormonală a organismului, prezidînd la menţinerea concentraţiei optime de NA şi A necesară desfăşurării normale a vieţii. **C.** sînt excretate prin urină sub formă liberă (1,5 λg—1,8 λg A; 15 λg—20 λg NA), sub formă conjugată sau sub forma acidului vanil mandelic.

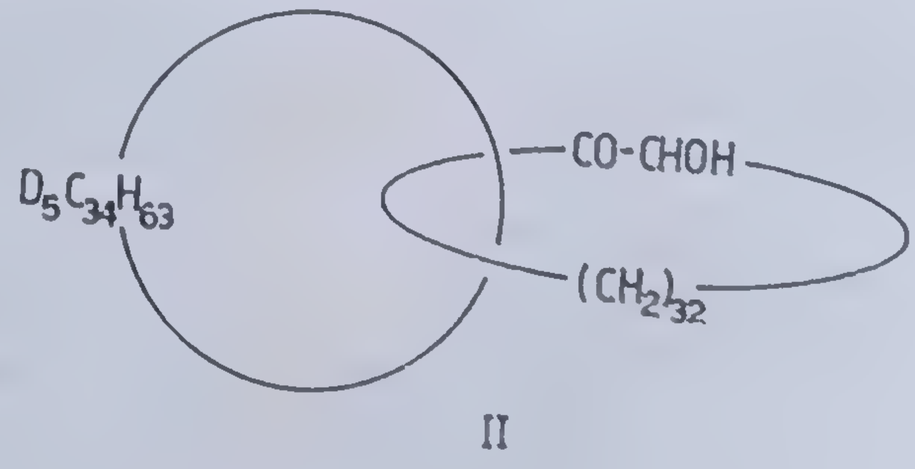
C. acţionează asupra receptorilor adrenergici de la nivelul muşchilor netezi, muşchiului cardiac şi glandelor secretorii. Efectele lor sînt fie stimulatorii, fie inhibitorii pe teritoriile enervate de sistemul nervos simpatic (adrenergic), în funcţie de organul efector şi de activitatea receptorilor α şi β (*v. Adrenergice*). **C.** de sinteză administrate la om şi animal pe cale orală nu determină nici un efect deoarece sînt distruse de sucurile gastrice. Adrenalina administrată subcutanat sau intramuscular este absorbită rapid, determinînd efecte în special asupra aparatului cardiovascular, influenţînd favorabil toate funcţiile inimii (ritm, contracţie, conductibilitate, excitabilitate). De asemenea creşte debitul sangvin cerebral şi al organelor interne abdominale, creşte ventilaţia pulmonară prin mărirea frecvenţei şi amplitudinilor respiratorii. Adrenalina este indicată în criza de astm şi în reanimare. Noradrenalina nu are aceste efecte.

CATENANI, substanţe (I) avînd molecule întrepătrunse ca zalele unui lanţ (molecule fără legături chimice). Denumirea provine de la cuvîntul latin „catena" care înseamnă lanţ. **C.** se întîlnesc în natură la plasmide (polinucleotide ciclice). Pentru realizarea unor sisteme catenanice este necesară prezenţa unor cicluri cu peste 12 atomi, deoarece numai în acest caz „încape" în interiorul unor asemenea cicluri catena, care formează „veriga de lanţ" întrepătrunsă. Primii **c.** au fost sintetizaţi prin metode aleatoare, efectuînd ciclizări care duc la compuşi macrociclici în prezenţa unor macrocicluri preexistente.



I

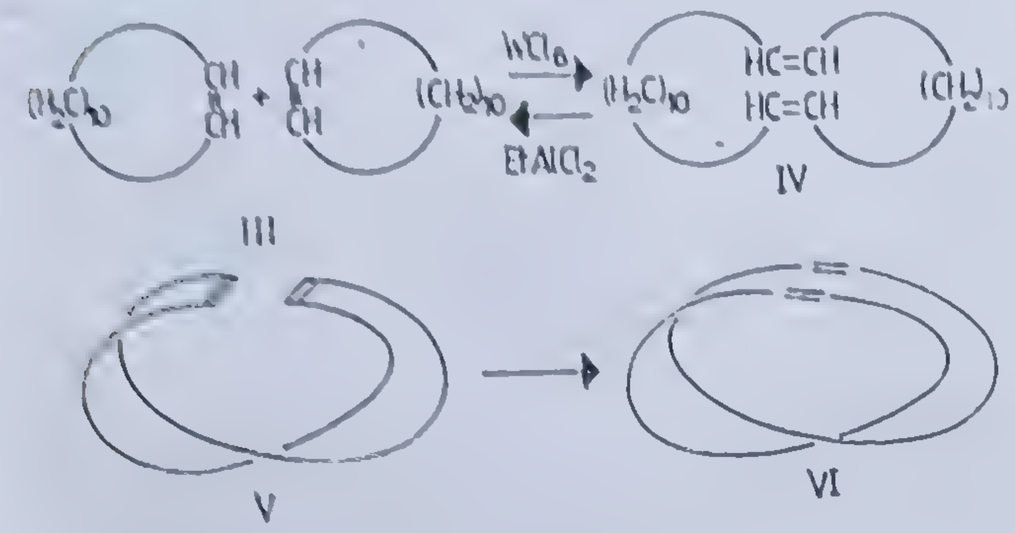
În 1960, E. Wasserman a realizat prin sinteză statistică primii **c.** II, efectuînd o ciclizare aciloinică a esterului EtOOC-$(CH_2)_{32}$-COOEt în mediu de ciclotetratriacontan deuterat $C_{34}H_{63}D_5$. Alături de aciloina obişnuită rezultă şi **c.** II, care se separă prin cromatografie pe coloană de cicloalcanul folosit ca mediu de reacţie.



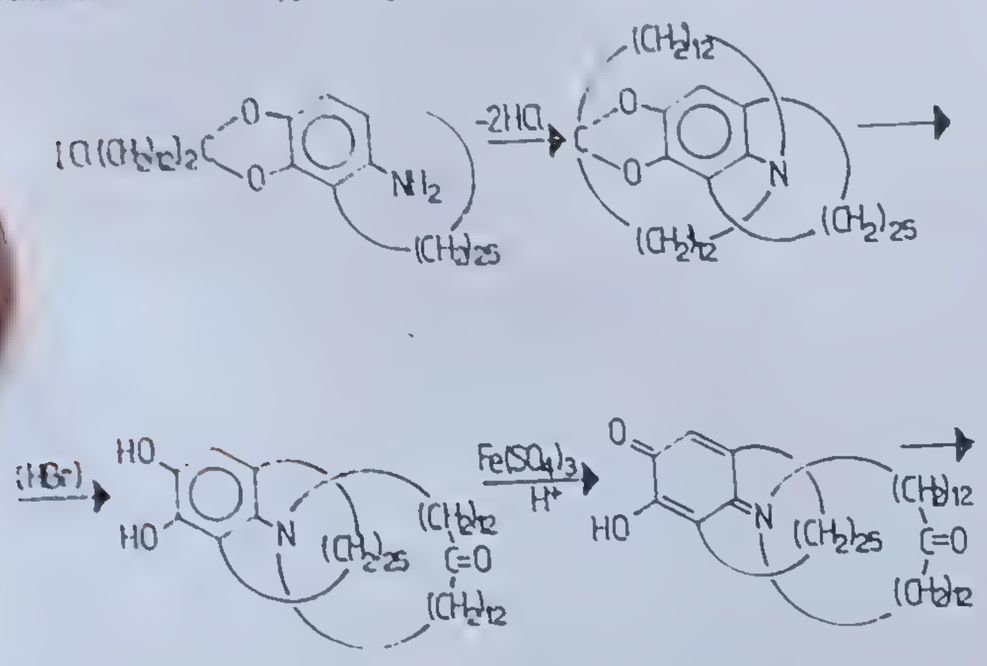
II

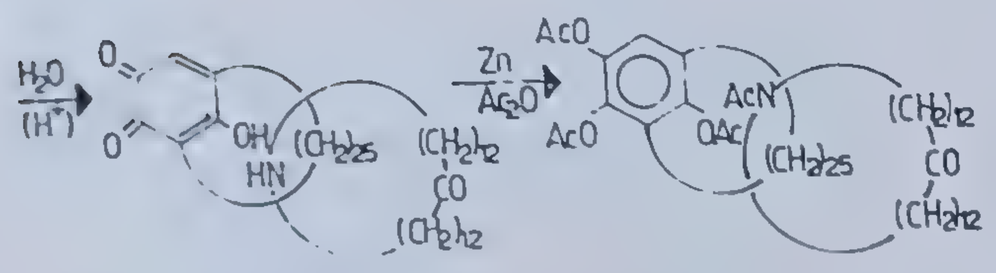
Se constată că acest **c.** conţine cicloalcan deuterat, care nu se poate îndepărta prin separări chimice obişnuite; însă după deschiderea oxidativă a ciclului aciloinic (tratare cu $KMnO_4$ sau cu H_2O_2) se poate separa hidrocarbura deuterată de acidul dicarboxilic format prin oxidare. Randamentul de **c.** în asemenea metode statistice este extrem de mic (o fracţiune de procent).

O altă metodă de sinteză statistică folosește metateza alchenelor, pleeind de la ciclododecenă III, eind se obține reversibil ciclodiena cu 24 de atomi.



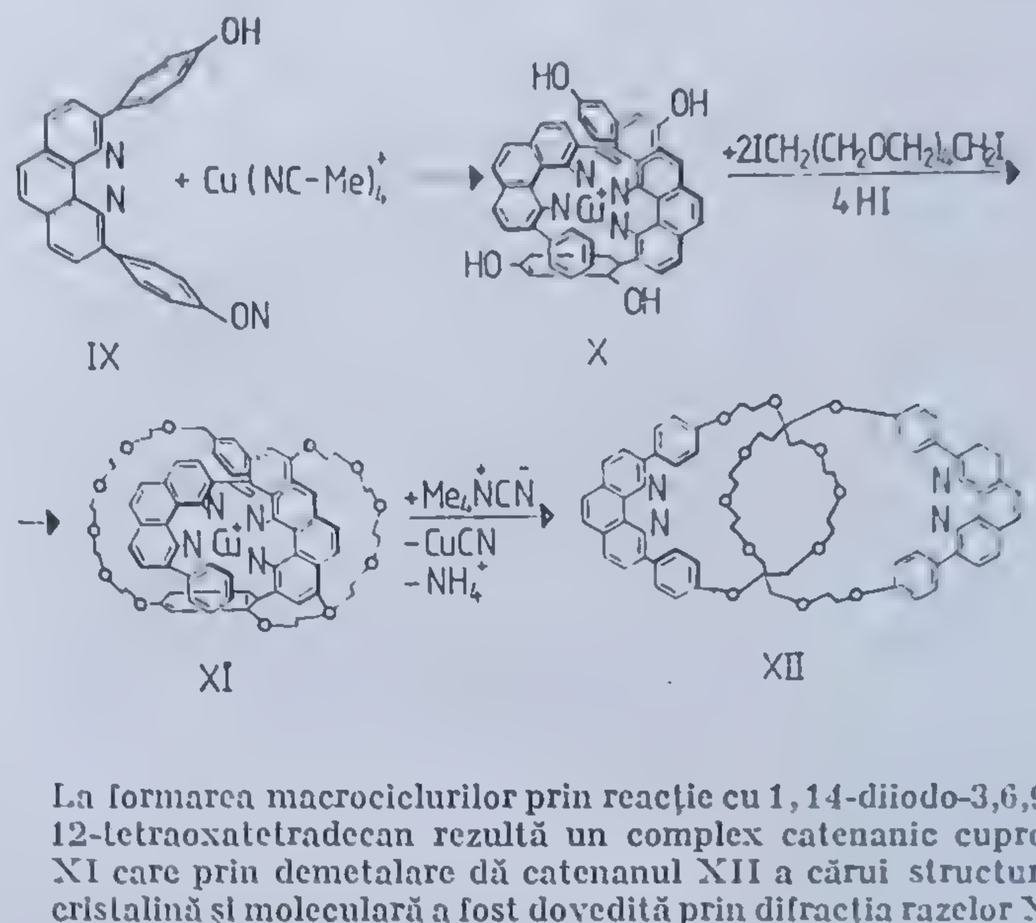
În unele molecule IV răsucirile fac ca anumite conformații (de ex. V) să ducă la două molecule de ciclododecenă întrețesute sub formă de catenan, VI. Randamentul, ca în orice sinteză statistică, este foarte mic. Prima sinteză dirijată a unui c. VII a fost realizată în 1964 de G. Schill și A. Lüttringhaus (Freiburg, R. F. Germania), în 20 de etape, cu un randament de 20%. Etapele mai importante sînt :





În 1969, G. Schill și colaboratorii săi au obținut similar și c. cu trei verigi VIII :

O sinteză de catenani bazată pe formarea de complecși coordinativi cu metale tranziționale este ilustrată în formulele de mai jos : complexul cupros X cu structură tetraedrică în jurul cuprului are tetracoordinare cu cele două molecule de bis-(*p*-hidroxifenil)-fenantrolină (IX) :

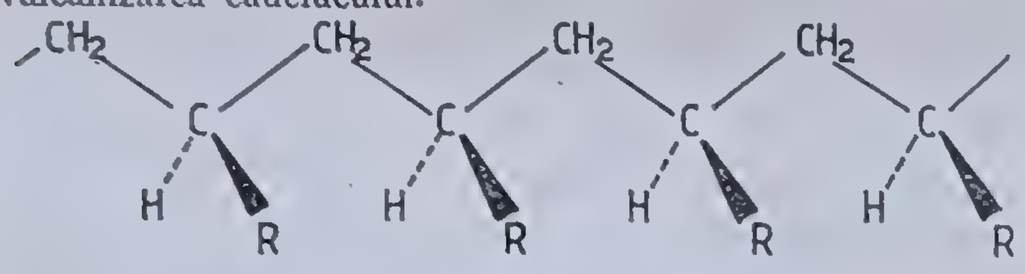


La formarea macrociclurilor prin reacție cu 1,14-diiodo-3,6,9,12-tetraoxatetradecan rezultă un complex catenanic cupros XI care prin demetalare dă catenanul XII a cărui structură cristalină și moleculară a fost dovedită prin difracția razelor X.

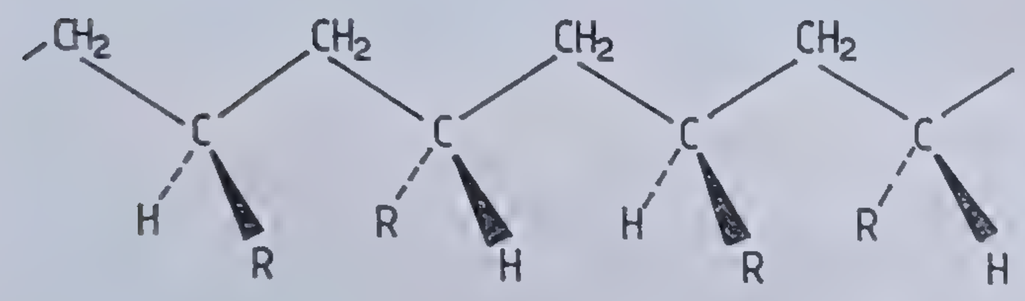
CATENĂ, lanț de atomi legați covalent într-o moleculă sau macromoleculă (în l. latină *catena* înseamnă lanț). Dintre toate elementele sistemului periodic, doar carbonul și sulful divalent pot forma **c.** *homoatomice oricît de lungi*, fără ca stabilitatea acestor **c.** să scadă ; **c.** altor atomi (N, P, Si, B, O, Se, Te etc.) devin cu atît mai puțin stabile cu cît conțin mai mulți atomi. **C.** de S(II) nu sînt însă decît diferite forme alotrope de sulf elementar, astfel încît doar carbonul rămîne singurul element ce poate da naștere unei chimii cu infinite posibilități de izomerie ; aceasta este chimia organică, baza proceselor vitale ; din cele aproximativ 8 milioane de substanțe chimice caracterizate pînă la apariția volumului de față, peste 90% au **c.** de atomi de carbon. Pe lîngă **c.** homoatomice pot exista și **c.** heteroatomice ; dintre reprezentanții anorganici, au o importanță deosebită unele **c.** ale elementului homolog cu carbonul, și anume **c.** $-(Si-O)_n-$ (cu substituenți la Si), în care alternează atomi de siliciu și oxigen. Dat fiind că O și Si sînt cele mai abundente elemente în scoarța Pămîntului și ținînd seama de stabilitatea deosebită a acestor **c.**, se înțelege de ce chimia silicaților este atît de importantă pentru geologie, mineralogie și materiale de construcție. Celelalte două valențe ale siliciului pot fi legate fie de alți atomi de oxigen, rezultînd rețeaua tridimensională a cuarțului, fie de resturi organice (de exemplu CH_3), rezultînd poli-siloxani (siliconi). Există și compuși organici macromoleculari cu **c.** foarte lungi : aceștia pot fi (a) *homoatomice*, ca în polimerii vinilici (polietenă, polipropenă, poliizobutenă, polistiren, policlorură de vinil, poliacetat de vinil, alcool polivinilic ; poliacrilați și polimetacrilați de alchil ; poliacrilamidă etc.) ; bachelită (fenoplaste sau rășini fenol-formaldehide), elastomeri (polibutadienă sau polibutenamer, poliizopren etc.) ori copolimeri ai monomerilor menționați mai sus ; (b) heteroatomice ca în polimerii naturali (polizaharide, polinucleotide, polipeptide și proteine) ori sintetici (polioximetilene și alți acetali ; poliesteri ; poliamide ; poliuretani ; rășini de uree, rășini melaminice etc.). Dintre polimerii sintetici anorganici cei mai importanți sînt polisiloxanii, dar se cunosc și se folosesc și

polimeri cu c. $-(N-S)_{\overline{n}}$, $-(N=\overset{|}{\underset{|}{P}})_{\overline{n}}$, $-(\overset{|}{\underset{|}{Si}}-\overset{|}{\underset{|}{C}})_{\overline{n}}$ şi $-(M-O)_{\overline{n}}$

unde metalul M poate fi legat coordinativ cu diferite resturi organice sau anorganice. La c. polimere cu atomi tetracovalenţi apare stereoizomerie; se vor discuta cazurile cînd există regularităţi de structură şi configuraţie. La polimerii vinilici cap-coadă de tipul polipropilenei, policlorurii sau poliacetatului de vinil, care conţin atomi de carbon asimetrici, pot exista configuraţii izotactice (toţi aceşti carboni avînd aceeaşi configuraţie), sindiotactice (cînd configuraţia acestor atomi alternează), atactice (cînd configuraţiile acestor atomi n-au regularităţi ci sînt dispuse aleator) şi altele. C. pot fi liniare (ca în alcanii normali, celuloză, polinucleotide, proteine ori într-una din componentele amidonului — amiloza) sau ramificate (ca în izoalcani, ori dintre polizaharide ca amilopectina, cealaltă componentă a amidonului). Macromoleculele pot fi filiforme (c. liniare lungi, dispuse în fibre paralele ca în celuloză ori răsucite ca în amioză, polinucleotide ori proteine) sau tridimensionale. În acest ultim caz, între c. filiforme există „punţi" covalente. C. filiforme se pot realiza prin polimerizarea unor monomeri bifuncţionali (polimerizare vinilică, polimerizare-1,4 la butadienă, polimerizare prin deschidere de inel la caprolactamă ori ciclopentenă, policondensarea diolilor cu diacizi ori a diaminelor cu diacizi, ori hidroliza diclorodimetilsilanului etc.). Pentru punţi, la polimerii tridimensionali sînt necesari monomeri trifuncţionali (trioli cum este glicerolul la răşinile cu anhidridă ftalică; fenolul se condensează cu formaldehida în cele trei poziţii *orto* şi *para*; melamina, ureea pot da condensări în trei poziţii). O altă posibilitate este folosirea unui comonomer pentru reticulare, de ex. adaos de *p*-divinilbenzen la stiren, sau adaos de triclorometilsilan. În fine, reticularea se poate realiza prin crearea de centri radicalici şi apoi punţi între c. macromoleculare preformate, de ex. prin iradiere gamma, sau prin vulcanizarea cauciucului.



izotactic

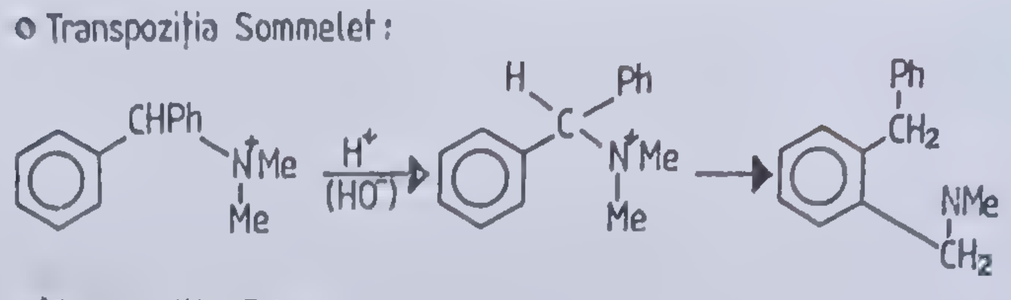


sindiotactic

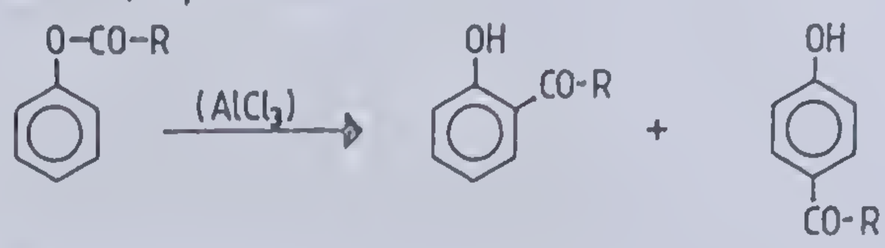
CATENE LATERALE, lanţuri covalente legate fie de o catenă principală aciclică, fie de sisteme ciclice, de obicei aromatice. Din prima categorie fac parte **c.l.** ale polipeptidelor sau proteinelor, adică resturile hidrofobe ori hidrofile, caracterizînd cei 20 de aminoacizi naturali, iar din a doua grupă etil din etil-benzen, grupa vinil din stiren, grupele metil din xileni, grupa acetilamino din acetanilidă etc. Reacţiile chimice, de ex. oxidarea, substituţia, pot avea loc fie la nucleul aromatic, fie la **c.l.** Astfel, tratarea cu $KMnO_4$ duce la oxidarea carbonilor benzilici din **c.l.**: etil-benzenul dă acetofenonă şi acid benzoic, stirenul dă acid benzoic, *orto*-xilenul dă acid ftalic etc. Halogenarea prin substituţie fotochimică decurge tot la poziţia benzilică a **c.l.**, dar halogenarea ionică atacă nucleele aromatice.

Transpoziţiile de la **c.l.** la nucleu sînt reacţii în care un atom sau o grupă de atomi se permută de la un atom benzilic al **c.l.** la inelul aromatic de care este legat acesta. Exemple: transpoziţia Fries, transpoziţia Claisen, transpoziţia Hofmann-

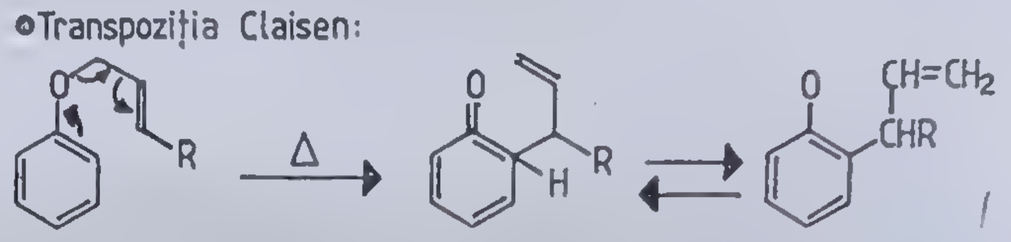
• Transpoziţia Sommelet:



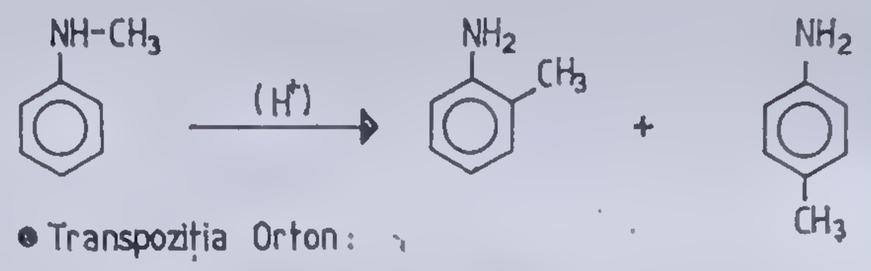
• Transpoziţia Fries:



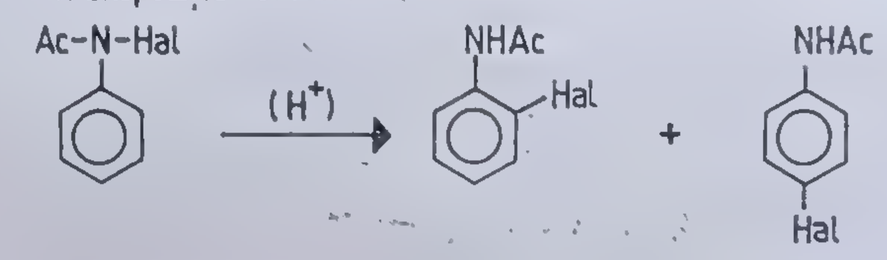
• Transpoziţia Claisen:



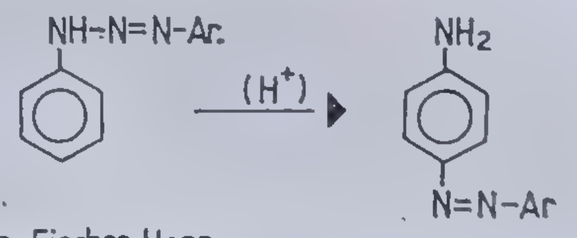
• Transpoziţia Hofmann-Martius



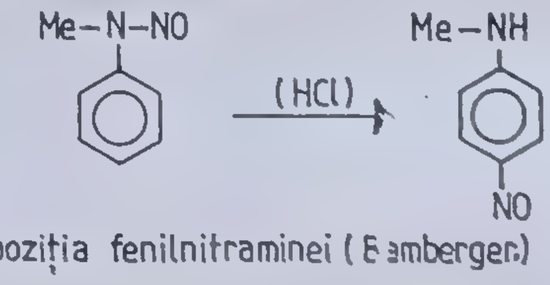
• Transpoziţia Orton:



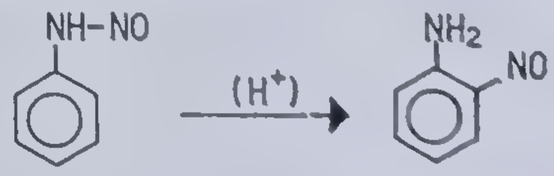
• Transpoziţia diazoaminobenzenului:



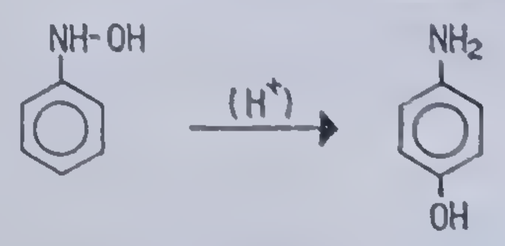
• Transpoziţia Fischer-Hepp:



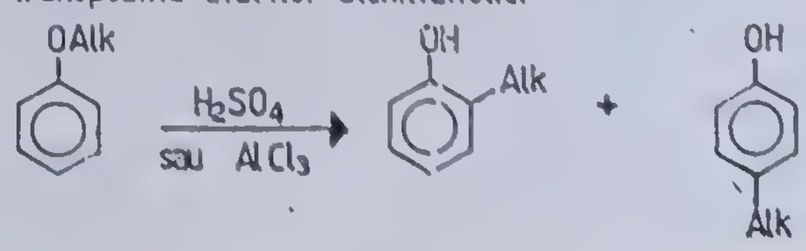
• Transpoziţia fenilnitraminei (Bamberger)



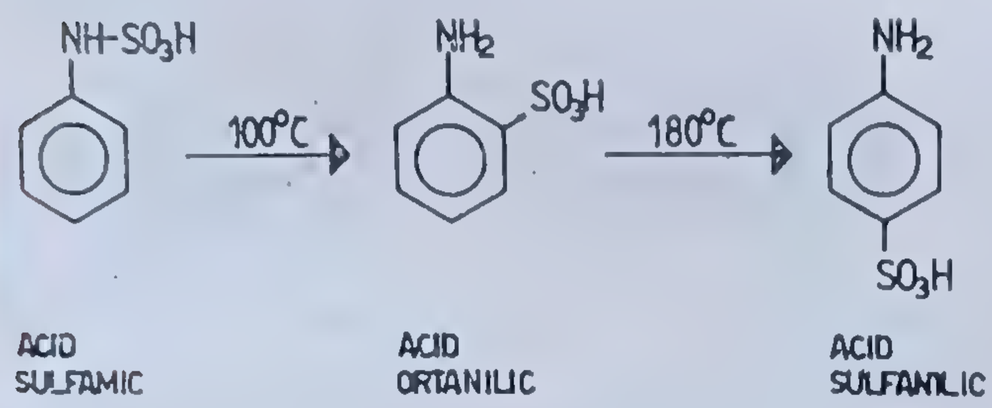
• Transpoziţia fenilhidroxilaminei (Bamberger)



• Transpoziţia eterilor alchilfenolici



Martius, transpoziția Orton, transpoziția diazoaminobenzenului, fenilhidroxilaminei, eterilor alchilfenolici, acidului sulfamic etc. Unele transpoziții se produc sub acțiunea bazelor (Sommelet), altele sub acțiunea acizilor Brönsted ori Lewis (majoritatea), iar altele termic (Claisen). Din punct de vedere al mecanismului acestor transpoziții, ele nu fost dovedite a fi intramoleculare (nitroaminele, acidul sulfamic, Sommelet, Claisen; în aceste reacții toți atomii moleculei inițiale se regăsesc în molecula produsului de transpoziție), iar restul sînt intermoleculare (nu se mai recombină fragmentele inițiale, care devin complet despărțite în decursul reacției). Unele din transpozițiile de mai sus pot continua într-o a doua etapă, care însă nu mai este o transpoziție de la catenă la nucleu ci, este o etapă de control termodinamic; astfel, încălzirea acidului ortanilic la 180°C duce la izomerizarea lui, formîndu-se acid sulfanilic; încălzirea *orto*-alil-fenolilor îi izomerizează (tot intramolecular) la *para*-alil-fenoli. Este de remarcat că transpozițiile de tip Claisen sînt un caz particular de transpoziții Cope decurgînd concertat conform regulilor Woodward-Hoffmann:



CATION, ion, particulă încărcată electric, alcătuită dintr-un atom sau grupare de atomi, ce provine de la un electrolit, în urma disocierii ionice, și poartă sarcină sau sarcini pozitive (H_3O^+, NH_4^+, NR_4^+, K^+, Fe^{2+}, Ce^{3+}, Sn^{4+} etc.). În prezența cîmpului generat de o sursă de curent continuu, din cauza semnului sarcinii și în virtutea atracției electrostatice, **c.** migrează spre catod (ceea ce justifică denumirea). Forța de atracție și viteza de migrare sînt determinate de intensitatea cîmpului electrostatic, de numărul sarcinilor **c.**, de dimensiunea ionului solvatat, de viscozitatea mediului etc. V. și *Ion*.

CATIONOTROPIE, termen introdus de Ingold, în 1927, pentru toate cazurile de tautomerie care implică migrarea unui atom sau a unui grup de atomi pozitivi (M^+). Acest proces se poate prezenta sub forma:

$$M-X-Y=Z \rightleftharpoons M^+ + {}^-X-Y=Z \rightleftharpoons X=Y-Z^- + M^+ \rightleftharpoons X=Y-Z-M$$

Pentru cazul special în care M este hidrogen, procesul se numește prototropie (Lowry, 1923). Cele mai numeroase exemple de tautomerie cu migrare de cationi sînt sistemele prototropice (tautomeria cetoenolică, nitro-acinitro, ciclu-catenă etc.). Unele exemple de **c.** se întîlnesc în transpozițiile electrofile din seria aromatică (Claisen, Fries) și în unele transpoziții-1,2 în sisteme alifatice (Witting, Stevens).

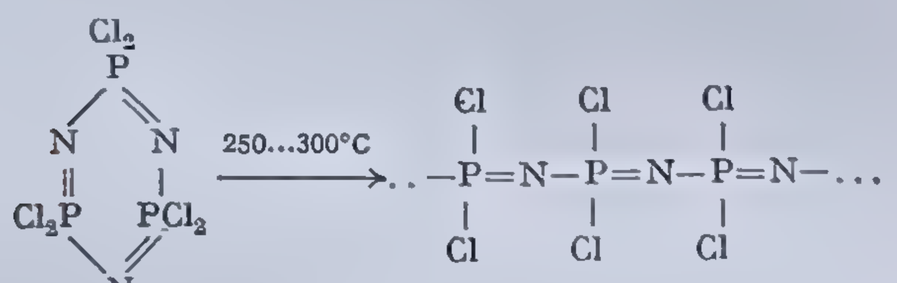
CATOD, electrod la care are loc reducerea unor specii electroactive, acceptoare de electroni. **C.** este constituit din ansamblul solid sau lichid electronic conductor/electrolit, unde conductorul este metal, oxid metalic, grafit etc. La interfața solid/electrolit se constituie un strat dublu electric (v. *Strat dublu electric*), care influențează transferul de sarcină de la **c.** **C.** este un component al celulei de electroliză (reactor electrochimic) și al pilei galvanice indiferent că este vorba de generatorul de putere sau de sistemul ce stă la baza coroziunii galvanice (v. *Coroziune*). Reacția potențială activă, RPA (v. *Reacție potențial activă*), constă în transferul de electroni de la **c.** spre un acceptor de electroni, A ($A + ze^- \rightarrow D$), unde A și D pot fi specii neutre sau încărcate electric. Polaritatea **c.** din celula de electroliză este minus, iar a **c.** din pila galvanică plus; acceptorul de electroni din pila galvanică se mai numește și depolarizant. Uneori rolul depolarizantului catodic poate fi preluat și de compuși lipsiți de conducție electrică (de exemplu, MnO_2 în pila Leclanché). În aceste cazuri, depolarizantul, fin divizat, se amestecă intim cu un conductor electronic, și el fin divizat (negru de fum în pila Leclanché), iar pentru preluarea potențialului se recurge la un material inert, electronic conductor (la pila Leclanché, grafit). La acumulatorul acid (pilă galvanică secundară) **c.** este alcătuit din PbO_2 inserat prin presare într-o rețea de plumb. La descărcare, PbO_2 este redus la, Pb^{2+} ($PbSO_4$). În pilele neconvenționale primare rolul depolarizantului catodic poate fi preluat de combinații exotice cum sînt SO_2, $SOCl_2$, I_2 (anod de litiu), în amestec cu diverse varietăți de carbon și asociat cu un metal, colector de curent; de exemplu în pila Li/SO_2, **c.** este alcătuit din amestecul de SO_2, cărbune poros și o folie de aluminiu (solventul este neapos, acetonitril). În acest caz RPA este $2SO_2 + 2e^- \rightarrow S_2O_4^{2-}$. În pilele care se formează la coroziunea galvanică **c.** este doar sediul reacției de reducere a depolarizantului (H_3O^+, O_2 etc.), fără să participe la reacție. La protecția catodică (v. *Protecție catodică*) polarizarea negativă a piesei de protejat conferă acesteia imunitate chimică. Influența exercitată de natura **c.** poate fi esențială în procesele de electrosinteză anorganică și, mai ales, organică. Avem de-a face cu un efect electrocatalitic (v. *Electrocataliză*), fenomen complex la interfața solid/electrolit, caracterizat prin accelerarea transferului de sarcină și deci a reacției de reducere. Adeseori, în medii apoase sau hidroorganice, **c.** reactoarelor electrochimice se confecționează din Pb, Cd, Hg și aliaje ale acestor metale, pentru a exploata, în beneficiul sintezei, marea supratensiune de descărcare a ionilor H_3O^+. V. și *Electrod*.

CAUCIUC, produs tehnic constînd dintr-un compus macromolecular cu catene liniare, lungi, flexibile și avînd comportare de *elastomer*. Se produc și se utilizează numeroase tipuri de **c.** (v. *Cauciuc natural*, *Cauciucuri sintetice*), fiecare dintre ele prezentînd anumite avantaje și dezavantaje în utilizări specifice. Macromoleculele **c.** se pot deplasa una față de alta la temperaturi relativ ridicate sau/și sub acțiunea eforturilor mecanice; această proprietate a **c.** stă la baza tehnologiilor de executare a produselor pe bază de **c.** prin metode de formare. Însă, și după răcire, **c.** pot păstra capacitatea de curgere (spre deosebire de materiale plastice și fibre) atunci cînd asupra lor acționează forțe mecanice (forța gravitației poate fi suficientă în unele cazuri), mai ales dacă efortul aplicat acționează timp îndelungat; la temperaturi foarte scăzute **c.** pot deveni casante, pierzînd capacitatea de deformare înalt elastică. Pentru îndepărtarea curgerii este necesar ca între diferitele catene să se realizeze legături suficient de puternice pentru a se forma o rețea spațială care să împiedice alunecarea ireversibilă a macromoleculelor una față de alta, într-un domeniu larg de temperatură care include și temperaturile de regim de utilizare. Reticularea macromoleculelor liniare stă la baza celei mai importante etape din tehnologiile de prelucrare a **c.** — *vulcanizarea* — conducînd la transformarea lor în produse finite de **c.** Macromoleculele **c.** legate într-o rețea unitară (continuă) constituie un **c.** *vulcanizat* care păstrează capacitatea de a suferi deformări reversibile mari, ceea ce constituie temeiul pentru a grupa **c.** și **c.** vulcanizate în clasa comună a elastomerilor. **C.** se pot dizolva în anumiți solvenți corespunzător aleși; **c.** vulcanizate, datorită structurilor de rețea tridimensională,

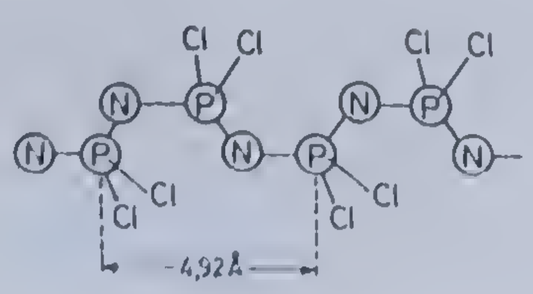
nu se mai dizolvă, dar se gonflează sub acțiunea aceloraşi solvenți. În economia mondială se produc cca 12 mil. tone din diverse tipuri de c. dintre care aproximativ 2/3 revin c. sintetice. Practic, întreaga cantitate de c. se utilizează sub formă de compoziții, mai ales compozițli vulcanizate, pentru care c. este materia primă de bază, care conferă comportarea specifică de elastomer şi face posibil un foarte mare număr de utilizări. Tonajul compozițiilor vulcanizate este aproximativ dublu față de tonajul de c., iar sortimentul actual al produselor de c. depăşeşte 60 000 tipuri, din care ponderea cea mai mare (mai mult de jumătate) revine industriei anvelopelor. Termenul c., identic sau foarte asemănător cu pronunția în mai multe limbi europene, desemnînd c. (natural, apoi şi c. sintetice) ca materie primă ; în limba română a fost preluat probabil din limba franceză (*caoutchouc*) în care a fost adaptată, în secolul al XVIII-lea, expresia folosită în limba incaşă pentru desemnarea arborelui ce produce latex de cauciuc (*cao o-chu*, copacul care plînge).
V. : *Cauciuc natural, Cauciucuri sintetice, Elastomeric, Elastoplaste, Vulcanizat, cauciuc.* ~

Bibl. : Schidrowitz, P., Dawson, T. R. (eds.), *History of the Rubber Industry*, Heffer, Cambridge 1952 ; LeBras, J., *Elements de seience et technologie du caoutchouc*, S.E.T.C.O. Paris 1958 ; Allen, P. W., *Natural Rubber and the Synthetics*, Crossby Lockwood, London 1972 ; * * * *ISO 1382*—1972 ; * * * *DIN 7724* — 1972, * * * *ASTM D 1566* — 1975 ; Hofmann, W., *Kautschuk-Technologie*, Gentner, Stuttgart 1980.

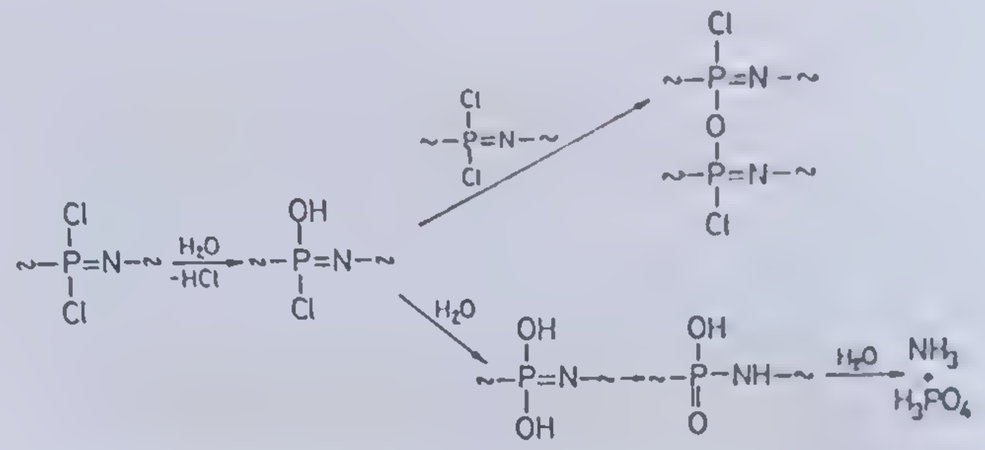
CAUCIUC ANORGANIC polimer clorofosfazenic, obținut prin polimerizarea termică a clorociclofosfazenelor (v. *Ciclofosfazene*) :



Polimerul rezultat este un material elastic, transparent, incolor, care la 350°C se depolimerizează formînd un amestec de trimer, tetramer şi alți oligomeri ciclici. Denumirea de c.a. provine de la proprietățile elastomere ale acestui material anorganic. Polimerul liniar se dizolvă în benzen, toluen şi tetrahidrofuran, formînd soluții foarte viscoase. În soluție sau la încălzire mai îndelungată sub temperatura de depolimerizare, polimerul liniar suferă o reticulare, rezultînd un c.a. care se gonflează în solvenți organici fără a se mai dizolva. Acesta are proprietăți mai apropiate de ale unui cauciuc vulcanizat. C.a. este un polimer cristalin la temperaturi joase şi în stare întinsă, ceea ce a permis studierea sa prin difracția radiațiilor X. S-a stabilit astfel că polimerul este format din lanțuri spirale cu perioada de identitate de 4,92 Å. C.a. de tip clorofosfazenic are temperatura de vitrifiere la — 63°C şi o barieră de rotație în jurul axei scheletului molecular de numai 2,8 kcal. Temperatura de topire a c.a. este apropiată de — 30°C, iar în intervalul — 30...+ 300°C manifestă proprietăți elastomere. Modulul de elasticitate la 25°C este 2 kg/cm² şi variază liniar cu temperatura absolută.



Densitatea polimerului amorf la 273 K este de 1,98 g/cm³. Masa moleculară a c.a. nereticulat este de ordinul 10^6, dar polimerul conține fracții cu o mare dispersie a maselor moleculare. C.a. clorofosfazenic reacționează lent cu apa şi cu umiditatea atmosferică, suferind întîi o îmbătrînire chimică însoțită de o reducere a elasticității, datorită reticulării prin punți de oxigen, avînd drept rezultat final hidroliza totală cu formarea unui amestec de săruri de amoniu. Hidroliza destructivă decurge rapid la cald.



Ca şi în oligomerii ciclici (v. *Ciclofosfazene*) clorul poate fi substituit cu alte grupări, de exemplu NCS, OR, NRR' sau R, rezultînd o mare varietate de polimeri fosfazenici. V. şi *Polifosfazene*.

Bibl. : Allcock, H. R., *Phosphorus-Nitrogen Compounds. Cyclic, Linear and High Polymeric Systems*, Academic Press, London, 1972.

CAUCIUCARE, acoperirea cu cauciuc sau ebonită a unor suprafețe de metal sau de alte materiale, în scopul protejării contra coroziunii, eroziunii, cavitației etc., precum şi pentru scopuri multiple. Proprietățile straturilor de c. depind, în principal, de natura polimerului ; proprietățile unui material realizat pe baza aceluiaşi polimer pot depinde de celelalte componente ale sistemului, în primul rînd de natura şi proporția şarjei şi de sistemul de vulcanizare. Ebonitele prezintă rezistență superioară la coroziune ; semiebonitele (numite şi cauciucuri tari, cu 15—30% sulf) au de asemenea proprietăți de rezistență la coroziune care adesea depăşeşte rezistența anticorosivă a vulcanizatelor obişnuite. Vulcanizarea se realizează, de obicei, cu abur de presiune mică, cu apă caldă sau soluție de $CaCl_2$ sau se utilizează compoziții care, în timp. vulcanizează la temperatura ambiantă. Deosebit de important pentru calitatea c. sînt modul de pregătire a suprafeței şi modul de aplicare a acoperirii şi, în deosebi, de realizare a îmbinărilor. Unele măsuri constructive pot contribui substanțial la durabilitatea c. Continuitatea acoperirii realizate prin c. (absența porilor) se verifică prin metode electrice, electrochimice sau chimice. C. se poate realiza prin mai multe procedee, dintre care se alege cel mai adecvat în funcție de destinația produsului, tipul materialului ales, gabaritul obiectului supus c.

C. *prin lipire de foi calandrate, nevulcanizate*, din compoziție de cauciuc, semiebonită sau ebonită, este procedeul cel mai răspîndit. În funcție de material, după lipire, produsul trebuie să fie sau nu vulcanizat. C. se realizează în unul sau mai multe straturi în a căror dispunere este aplicată una dintre următoarele succesiuni : M—C, M—S, M—E, M—S—C, M—S—E, M—C—E, M—E—C, M—C—E—C sau M—S—C—E, în care : M — metal, C — compoziție de cauciuc, S — compoziție de semiebonită, E — compoziție de ebonită. C. în succesiunea M—S—C este de utilitate generală, asigurînd o bună aderență la metal şi rezistență anticorosivă sporită. Succesiunea M—E se aplică de obicei pentru armături şi alte repere de dimensiuni reduse. Lipirea foilor se poate realiza şi pe alte materiale, cum ar fi cărămidă antiacidă, beton etc. Îmbinarea

Proprietățile relative ale straturilor realizate prin cauciucare

Tipul de cauciuc	Rezistența la medii agresive la 20°C					Îmbătrînire termică	Rezistență la uzură	Temperatura limită de utilizare, °C
	Acizi anorganici	Baze anorganice	Oxidanți anorganici	Benzină	Ulei mineral			
	Foi lipite și vulcanizate							*Tabelul 1*
Natural	2	3	1	1	1	2	2	70
cis-1,4-Poliizopren	2	3	1	1	1	2	2	70
cis-1,4-Polibutadienă	2	3	1	1	1	2	3	70
Butadien-stirenic	2	3	1	1	1	2	2	70
Butadien-nitrilic	2	3	1	3	3	2	2	70
Poliizobutilenă (nevulcanizată)	3	3	3	1	1	3	1	100
Butilic	3	3	2	1	1	3	2	100
Etilen-propilenic (nevulcanizat)	3	3	2	1	1	3	1	100
Cloroprenic	2	3	1	2	2	2	2	70
Polietilenă sulfoclorurată	3	3	3	3	3	3	2	100
Fluorurat	3	3	2	3	3	3	2	200
Polisulfurat (tiocol)	1	2	1	3	3	2	2	80
Metilsiloxanic	1	1	2	1	1	3	2	200
	Aplicare sub formă de soluție sau pastă							
Cloroprenic lichid	2	3	1	2	3	2	2	70
Polisulfurat lichid	1	2	1	3	3	3	1	100
Metilsiloxanic lichid	1	1	2	1	1	3	1	200
Uretanic	1	1	1	2	2	2	3	100

* 1 — proprietăți inferioare; 2 — satisfăcătoare; 3 — superioare

foilor se face prin lipire înainte de vulcanizare; anumite compoziții pe bază de cauciuc butilic sau poliizobutenă se îmbină cu succes și prin sudare.

C. *cu prefabricat vulcanizat* se practică pentru repere mici, care necesită reparații frecvente sau la care nu se poate aplica procedeul lipirii urmate de vulcanizare. Are avantajul absenței îmbinării dar reclamă realizarea de semifabricate vulcanizate special pentru fiecare reper.

C. *cu compoziții sub formă de soluții sau paste*, urmată, de regulă, de vulcanizare, este procedeul adecvat pentru repere cu profil complicat. Compozițiile se aplică prin spatulare, pensulare, pulverizare sau alte procedee simple, asigurîndu-se continuitatea acoperirii (nu există zone de îmbinare), uniformitatea proprietăților fizice și anticorozive. Repararea acestui tip de acoperiri se face prin același procedeu. C. cu soluții sau paste s-a extins mai ales după introducerea cauciucurilor lichide, care pot vulcaniza la temperatura camerei sau la temperatură ridicată, iar anumite compoziții se pot utiliza în stare nevulcanizată.

C. *cu compoziții pe bază de latexuri* care gelifiază sub acțiunea căldurii sau a unor agenți chimici se află încă în fază de dezvoltare, pentru a înlocui în condiții economice avantajoase c. cu compoziții sub formă de soluții. Se utilizează latexuri concentrate (cu peste 50% cauciuc), realizîndu-se compoziții vulcanizabile (sau parțial prevulcanizate) care se aplică în același mod ca și soluțiile.

C. *prin pulverizare cu flacără* se poate aplica pentru compoziții ce pot fi pregătite în formă pulverulentă și au stabilitate termică suficientă. Se cunosc astfel de compoziții pe bază de ebonite prereticulate, copolimeri stiren-butadienic cu conținut înalt de stiren dar cele mai răspîndite sînt compozițiile pe bază de cauciucuri polisulfurate (tiocoli).

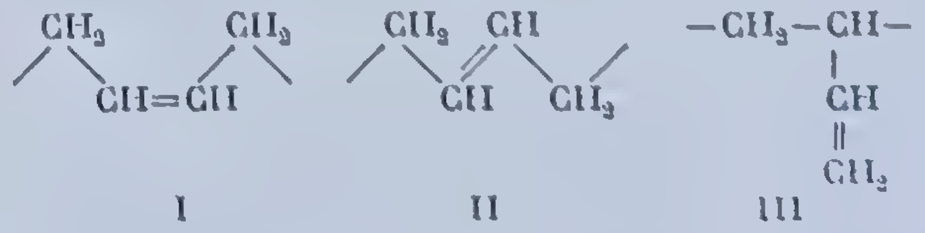
Pentru protejarea diferitelor părți ale aceluiași utilaj sau instalații, adesea este necesar să se aplice procedee diferite.

Pentru c. țesăturilor v. *Calandrare*.

Sin. *Gumare*.

Bibl.: Biriukov, I. M., *Tehnologia cauciucării aparaturii chimice*, trad. din l. rusă, Ed. Tehnică, București, 1969; Belli, V. A., Dovgealo, V. A., Iurkevici, O. R., *Polimernie pokrîtiia*, Nauka i tehnika, Minsk, 1976; Bogatkov, L. G., Bulatov, A. S., Globin, N. K., Makarov, B. M., *Gumirovanie himiceskogo oborudovaniia*, Himiia, Moskva, 1977; Makarov, V. M., Bikcentaev, T. A., Kadkevici, V. N., Samsonova, A. S., *Gumirovanie i bimetalliceskie mașini i apparati himiceskih proizvodstv*, Mașinostroenie, Moskva, 1977; Penkin, N. S., *Gumirovannie detali mașin*, Mașinostroenie, Moskva, 1977; Krakovici, G. A., Bezkorovainii, K. G., *Napilenie poroșkovîh polimernîh i oligomernîh materialov*,, Himiia, Leningrad, 1980; Fokin, M. N., Emelianov, Iu. V., *Zașcitnie pokrîtiia v himiceskoi promîșlennosti*, Himiia, Moskva, 1981; Vorobieva, G. Ia., *Himiceskaia stoikosti polimernîh materialov*, Himiia, Moskva, 1981; * * * *Chemical Resistance of Rubber Materiale*, Handbook 149, Swedish Institute of Rubber Technology, 1981; Labutin, A. L., *Antikorozionnie i germetiziruiușcie materiali na osnove sinteticeskih kauciukov*, Himiia, Leningrad, 1982.

CAUCIUC BUTADIENIC, produse de polimerizare a butadienei, conținînd, în funcție de sistemul de polimerizare și condițiile de lucru, proporții diferite de unități *cis*-1,4 (I), *trans*-1,4 (II) și 1,2 (vinil) (III):



I II III

Se produc c.b. stereoregulate (prin polimerizare cu catalizatori coordinativ-ionici sau cu compuși litiu-organici) și nestereoregulate (polimerizare radicalică în emulsie sau polimerizare în masă cu metal alcalin). În 1932 a început

în U.R.S.S. producția industrială a **c.b.** după procedeul Lebedev (cu sodiu metalic). În prezent, cea mai mare importanță industrială o au **c.b.** stereoregulate. În afara cauciucurilor solide se produc oligomeri (v. *Cauciuc lichid*) și latexuri (v. *Latexuri sintetice*). Polibutadiena stereoregulată cu conținut înalt de unități vinil are proprietăți termoplastice.

Structură și proprietăți. **C.b.** obținute cu diferite tipuri de catalizatori stereospecifici se deosebesc în primul rînd prin microstructură, dar și prin alte caracteristici (tabelul 1). Tipurile obținute cu catalizatori Ziegler-Natta conțin 87—98% unități *cis*-1,4, pe cînd cu compuși litiu-organici se obține un **c.b.** cu conținut aproape egal de unități *cis*-1,4 și *trans*-1,4. Microstructura **c.b.** obținut prin polimerizare cu metale alcaline (tabelul 2) depinde de natura metalului utilizat. **C.b.** obținut prin polimerizare radicalică în emulsie conține 8 — 20% unități *cis*-1,4, 56—75% unități *trans*-1,4 și 12—25% unități 1,2. Masa moleculară și distribuția ei precum și ramificarea la **c.b.** stereoregulate variază în limite largi, în funcție de sistemul și condițiile de polimerizare (tabelul 1): cu catalizatori litiu-organici se obține distribuția cea mai îngustă și o ramificare redusă, pe cînd cu catalizatori de nichel sau cobalt se obțin distribuțiile cele mai largi și grade ansate de ramificare. La **c.b.** polimerizate cu metal alcalin $\overline{M}_n = (8{,}5 \ldots 20) \cdot 10^4$ și distribuția maselor moleculare este mai largă decît în cazul **c.b.** stereoregulate. **C.b.** polimerizate în emulsie au $\overline{M}_n = (4 \ldots 10) \cdot 10^4$, o distribuție largă și un grad mare de ramificare. **C.b.** obținute cu catalizatori alfini au microstructură diferită (0—15% unități *cis*-1,4, 55—75% unități *trans*-1,4 și 20—30% unități 1,2), mase foarte mari $\overline{M}_n = (5 \ldots 10) \cdot 10^6$, în absența regulatoarelor. Pentru determinarea viscozimetrică a masei moleculare, a **c.b.** cu ajutorul relației Mark-Houwink $[\eta] = K.M^{\alpha}$ s-au propus valori $K = (1{,}00 \ldots 3{,}39) 10^{-2}\ \mathrm{cm^3 \cdot g^{-1}}$ și $\alpha = 0{,}69 \ldots 0{,}78$. Macromoleculele **c.b.** au o mare flexibilitate, comparabilă cu a celor de poliizopren. Valoarea coeziunii moleculare este mică și, asociată cu flexibilitatea înaltă a macromoleculelor, asigură elasticitatea **c.b.** pînă la temperaturi mai scăzute decît în cazul cauciucului natural (tabelul 3); cu creșterea conținutului de unități 1,2 în macromoleculă, temperatura de vitrifiere crește sensibil. **C.b.** sînt polimeri amorfi; la răcire, tipurile cu peste 80% unități *cis*-1,4 cristalizează (tabelul 3); scăderea conținutului de unități *cis*-1,4, scăderea masei moleculare și reticularea conduc la reducerea vitezei și gradului de cristalizare. Mobilitatea mare a catenei **c.b.** conferă și permeabilitate la gaze (tabelul 4) mai mare decît a cauciucului natural, cauciucului butadienic-stirenic etc. **C.b.** stereoregulate (cu excepția celor obținute cu catalizator cu Co) prezintă curgere la rece, inconvenient pentru

Tabelul 1

Structura și proprietățile cauciucurilor butadienice stereoregulate obținute cu diverse sisteme catalitice

Caracteristici	Cauciuc butadienic obținut cu			
	catalizator cu nichel	catalizator cu cobalt	catalizator cu titan	compus litiu-organic
Conținut de unități, %				
cis-1,4	94—98	93—98	87—95	32—52
trans-1,4	1—5	1—5	1—7	42—58
1,2	1—2	1—4	1—7	8—15
Nesaturarea, %	95—98	95—98	95—98	98—100
Conținutul de gel, %	max. 1	max. 1	max. 1	lipsă
Masa mol. $\overline{M}_n \cdot 10^{-4}$	8—13,5	7—23	7—28	8—27
Indicele de polidispersie $\overline{M}_w/\overline{M}_n$	2,4—7,3	1,6—8.7	1,3—4,2	1,1—2,7
Gradul de ramificare [1]	0,85	0,48	0,58	0,90
Masa specifică, $\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$	0,90—0,92	0,90—0,92	0,90—0,92	0,90—0,92

[1] Gradul de ramificare $= (\bar{s}_r^2/\bar{s}_l^2)^{0,5} = [\eta]_r/[\eta]_l$, unde $\bar{s}^2$ este raza de inerție patratică medie; $[\eta]$—viscozitatea caracteristică în solvent θ; indicii subscriși: r — pentru polimer ramificat, l — pentru polimer liniar.

Tabelul 2

Structura și proprietățile cauciucurilor butadienice polimerizate cu metale alcaline

Caracteristici	Cauciuc butadienic polimerizat cu		
	Na metalic	K metalic	Li metalic [1]
Conținutul de unități, %			
1,4	34	43	60
1,2	66	57	40
Nesaturarea, %	85	88	90
Indicele de refracție n_D^{20}	1,5112	1,5120	1,5172
Temperatura de vitrifiere, °C	— 48...—54	—57...—65	—70...—82
Masa specifică, $\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$	0,90—0,92	0,90—0,92	0,90—0,92

[1] Activat cu cantități mici de Na sau K.

Tabelul 3

Caracteristicl ale interacțiunilor intermoleculare în cauciucul butadienic

Tipul polimerului	Conținut unități, %				Coeziunea molară, kJ · mol^{-1}	Temperatura de vitrifiere, °C	Temperatura vitezei maxime de cristalizare, C°
	cis-1,4	*trans*-1,4	total 1,4	1,2			
cis-butadienic	100	0	100	0	4,19	—110	—55...—60
cis-malt[1]	95	2	97	3	4,31	—106	—55...—60
trans-mediu [1]	35	54	89	11	4,61	— 95	
polimerizat în emulsie [1]	—	—	79	21	4,98	— 85	
vinil-butadienic [1]	—	—	29	71	6,62	— 46	
vinil-butadienic	—	—	—	100	7,30	— 25	

[1] Produse industriale

Tabelul 4

Principalele caracteristici fizice ale cauciucului butadienic

Proprietăți	Cauciucuri stereoregulate cu conținut înalt *cis*	Cauciucuri polimerizate cu metale alcaline
Coeficientul de termoconductibilitate, W · m^{-1} · K^{-1}	0,176—0,189	
Capacitatea calorică, J · cm^{-1} K^{-1}	1,8 —2,1	
Coeficientul de dilatare volumică, K^{-1}	6,03 · 10^{-4}	
Coeficientul de dilatare liniară, K^{-1}	2,03 · 10^{-4}	
Rezistivitatea de volum, Ω · cm	10^{15}	10^{14}—10^{15}
Permitivitatea dielectrică (la 1 kHz)	2,4—2,6	2,5—2,8
Tangenta unghiului de pierderi în dielectric	7 · 10^{-4}	(15—40) · 10^{-4}
Coeficientul de difuzie a gazelor, m^2 · s^{-1}		
azot	2,90 · 10^{-10}	
heliu	15,7 · 10^{-10}	
Coeficientul de permeabilitate la gaze, m^2 · s^{-1} · Pa^{-1}		
azot	1,44 · 10^{-10}	
heliu	2,45 · 10^{-10}	

a cărui înlăturare se recurge la controlul distribuției maselor moleculare, a ramificării, la introducerea unor mici cantități de comonomeri reticulanți (divinilbenzen) sau a unor modificări (după polimerizare). Absorbția de apă este mai scăzută decît a celorlalte cauciucuri polidienice. Se dizolvă bine în hidrocarburi aromatice, ciclohexan, benzină, solvenți cloruraţi, sulfură de carbon şi mai puțin în hidrocarburi alifatice (mai ales ramificate). Acetatul de izobutil la 20,5°C este solvent θ pentru **c.b.** cu conținut înalt de unități *cis*. Prin proprietățile termice, **c.b.** se apropie de cauciucul butadien-stirenic (tabelul 4). Proprietățile dielectrice arată calitățile bune de izolator. Sub acțiunea unor agenți chimici (tionecizi, butadiensulfonă etc., accelératori de vulcanizare), a radiației U.V. sau a radiațiilor de înaltă energie, **c.b.** suferă o izomerizare *cis-trans* (v. *Izomerizarea cauciucurilor*). În soluție, în prezența catalizatorilor Ziegler-Natta solubili, **c.b.** pot fi hidrogenate (v. *Hidrogenarea cauciucurilor*). **C.b.** reacționează cu clorul şi bromul (sau agenți donori de halogen, cum ar fi *N*-cloro- şi *N*-bromosuccinimida), mai lent decît poliizoprenul. Mercaptanii şi acidul tioglicolic pot fi adiționați la **c.b.** prin inițiere radicalică (cu radiație, azo-*bis*-izobutironitril, hidroperoxizi). Prin încălzire cu acid sulfuric, **c.b.** suferă ciclizare (v. *Ciclizarea cauciucurilor*). Cu anhidridă maleică reacționează relativ uşor, în condițiile activării mecanochimice. Degradarea termooxidantă a **c.b.** decurge ceva mai lent decît la cauciucul natural sau la cauciucul izoprenic sintetic, dar mai repede decît la cauciucul butadien-stirenic, reacțiile de scindare fiind însoțite de reacții de reticulare (care, în anumite cazuri, sînt preponderente). Acțiunea distructivă a ozonului este la fel de puternică la **c.b.** ca şi la ceilalți polimeri cu structură de hidrocarbură puternic nesaturată. La încălzire în vid sau în mediu inert, **c.b.** rezistă pînă la 300°C; pierderi importante de masă (ca rezultat al pirolizei) apar la cca 360°C; prezența negrului de fum activ ridică această temperatură cu cca 60°C. Radiațiile ionizante provoacă structurarea **c.b.**, numărul legăturilor transversale fiind proporțional cu doza integrală absorbită; concomitent au loc şi procese de distrucție, izomerizare şi degajare de produse volatile. În prezența aerului, acțiunea radiațiilor ionizante este însoțită de oxidare şi structurarea se produce cu viteză mai redusă decît în vid. Pentru stabilizare, în **c.b.** se introduc de la sfîrşitul procesului de sinteză, antioxidanți aminici (care pătează) sau fenolici (care nu pătează) în proporție de 0,3—1,5 p (p — părți masă la 100 părți masă de cauciuc; antioxidanții aminici au şi efect de inhibare a proceselor structurante provocate de radiația de înaltă energie.

Obținere.

Polimerizarea în soluție. Polimerizarea stereospecifică a butadienei se realizează în soluție (benzen, toluen etc.); în funcție de solubilitatea sistemului catalitic; în masa de reacție procesul poate decurge în fază omogenă sau heterogenă (pentru mecanism v. *Polimerizarea stereospecifică*). Butadiena (99—99,6%) trebuie să fie de puritate deosebită, limitele superioare ale impurităților fiind (% masă): acetilene — 0,005, dimer — 0,2, ciclopentadienă — 0,001, compuşi carbonilici — 0,01, amoniac — 0,001, umiditate — 0,001, reziduu — 0,1. Atît în monomer cît şi în solvent trebuie exclusă prezența oxigenului şi diminuat cît mai mult posibil conținutul compuşilor oxigenului, sulfului şi azotului, deoarece chiar cantități mici de compuşi electronodonori pot afecta considerabil structura polimerului, pot încetini sau chiar pot opri polimerizarea. Procesul tehnologic poate fi discontinuu sau continuu (după schema din fig. 1). În vasul cu agitator *1* se prepară soluția sau suspensia de catalizator; monomerul, solventul şi soluția (dispersia) de catalizator se introduc în bateria de polimerizatoare prevăzute cu agitare şi răcire eficientă. Polimerizarea se conduce la temperaturi între -4 şi 60°C, la o presiune pînă la 1 MPa, pe o durată de 0,5—6 h,

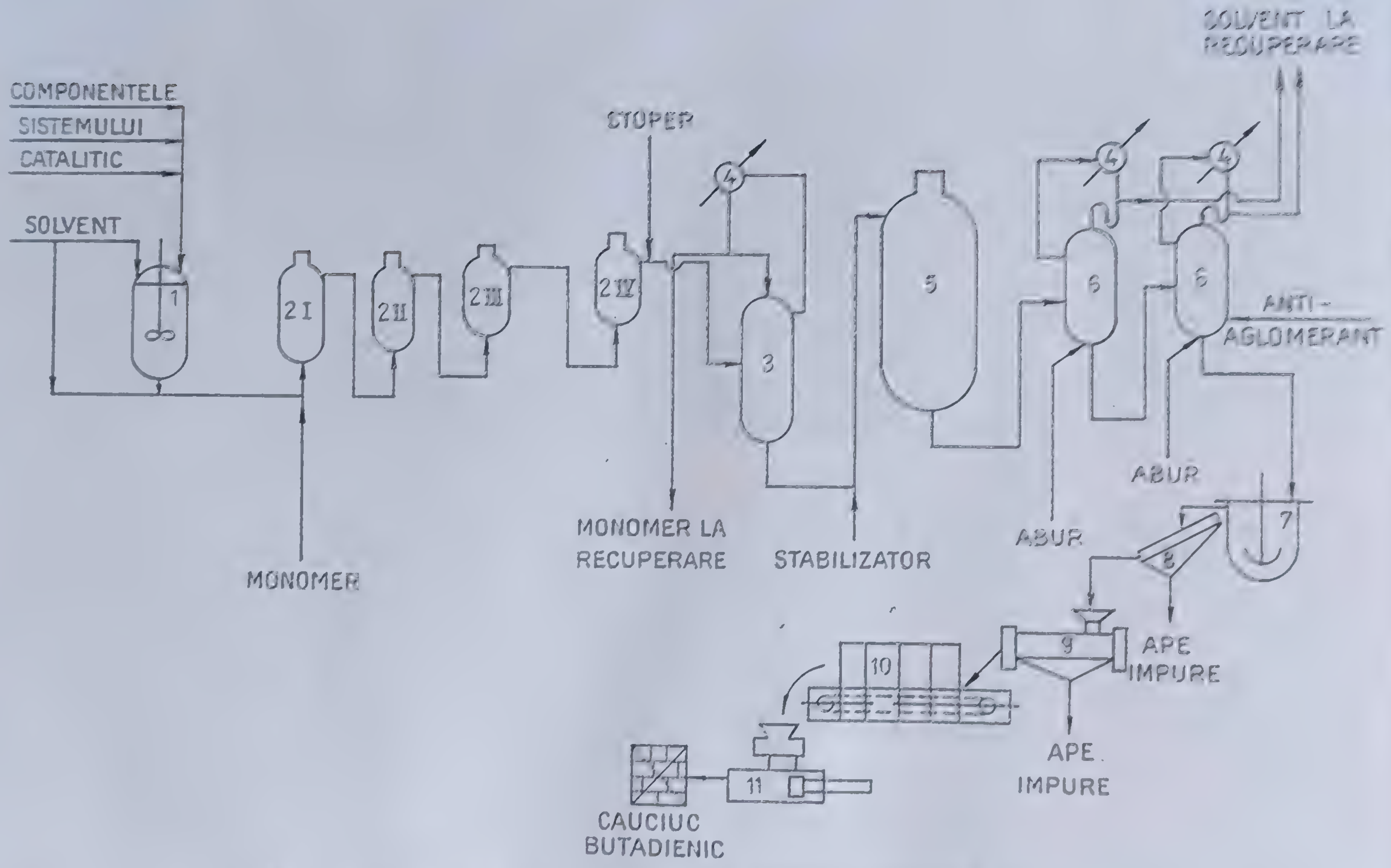


Fig. 1. Schema tehnologică de fabricare a cauciucului butadienic prin polimerizare în soluție:
1 — vas pentru pregătirea sistemului catalitic; *2* — reactoare de polimerizare; *3* — vas de detentă în vid; *4* — condensatoare; *5* — colector pentru soluția de cauciuc; *6* — coloane pentru degajarea apoasă; *7* — colector de suspensie apoasă cu particule de cauciuc; *8* — filtru; *9* — storeător cu melc; *10* — uscător cu bandă; *11* — instalație de presat și ambalat.

astfel încît masa de reacție ajunge la o concentrație de 6—25% **c.b.** La ieșirea din faza de polimerizare, în masa de reacție se introduce stoperul pentru dezactivarea sistemului catalitic și întreruperea polimerizării și, trecînd în vasul de detentă *3*, se recuperează butadiena și o parte din solvent. În soluția concentrată care iese se introduce stabilizatorul care trece la degazarea apoasă *5*, unde se antrenează cu abur tot solventul, iar în faza apoasă trece cea mai mare parte din componentele sistemului catalitic. Suspensia apoasă de **c.b.** este separată în storcătorul cu melc *7*, se spală, se usucă și se balotează. În unele variante tehnologice, separarea cauciucului se face cu acetonă, alcool etc. Atunci cînd se produce **c.b.** extins cu ulei și/sau negru de fum, după faza de detentă, în soluția de cauciuc (cu viscozitatea ML_{1+4} (100°C) = 60...110) se introduc plastifiantul și suspensia apoasă (sau în solvent) de negru de fum. Cu catalizator alfin, în pentan la 30°C polimerizarea butadienei decurge extrem de rapid (cîteva minute), ajungînd la mase moleculare extrem de mari (5—10 mil.); introducînd un regulator (de ex. 1,4-dihidronaftalină) se poate obține un **c.b.** cu masa mol. cca $22 \cdot 10^4$ (viscozitate Mooney 40—50). Procedeul se aplică industrial puțin, pentru fabricarea unor copolimeri ai butadienei cu stirenul și izoprenul.

Polimerizarea cu metale alcaline. În procedeul cu bare, metalul alcalin se depune în strat subțire pe bare de oțel care se imersează în faza lichidă aflată la cca 1 MPa suprapresiune. La procedeul fără bare, polimerizarea are loc din fază gazoasă. Resturile de monomer se separă în vid. **C.b.** obținut se omogenizează întîi într-un amestecător sub vid, apoi pe valț, introducîndu-se totodată stabilizatorul necesar și acidul stearic. Datorită caracterului discontinuu al procedeului, al eficienței economice mai reduse, precum și datorită faptului că procedeul în soluție poate realiza practic orice variantă de structură necesară, fabricația după procedeul de polimerizare cu metal alcalin urma să fie oprită la începutul anilor '80.

Polimerizarea în emulsie. **C.b.** se obține prin polimerizare în emulsie apoasă, la cca 5°C, după o tehnologie mult asemănătoare cu aceea practicată pentru copolimerii butadien-sirenici (v. *Cauciuc butadien-stirenic*).

Tipuri și mărci. **C.b.** se livrează în baloți de 25—33 kg. **C.b.** stereoregulate: Cadirom (R. S. România), SKD (U.R.S.S., Cariflex (Anglia), Europrene-*cis* (Italia), Buna CB (R. F. Germania), Intene (Anglia), Ameripol CB, Cis-1,4, Cisdene, Diene (S.U.A.), BR Rubber, Nipol BR, Asadene (Japonia); Taktene (Canada), Coperflex (Brazilia); se produc și sorturi extinse cu ulei și/sau negru de fum. **C.b.** polimerizate cu metale alcaline: SKB, SKV, SKBM (U.R.S.S.). **C.b.** polimerizate în emulsie: Ker 8512 (R.P. Polonă), Synpol (S.U.A); se produc și sorturi extinse cu ulei și/sau negru de fum.

Compoziții. Plastificarea (masticarea) **c.b.** nu este, de obicei, necesară; de altfel, în utilajele obișnuite, la temperaturi moderate, efectul de plastificare este neînsemnat (fig. 2); el devine observabil în malaxor la temperatură ridicată și este însoțit de structurare. Distrucția la prelucrare se poate evalua cu coeficientul de distrucție $K_d = \frac{M_i - M_v}{M_i} \cdot 100$, în funcție de viscozitatea Mooney determinată la 100°C pentru cauciucul inițial (M_i) și după prelucrarea pe valț, la 130°C, timp de 30 min (M_v); K_d poate fi utilizat și ca o indicație asupra ramificării. **C.b.** sînt miscibile cu cauciucul natural, izoprenic sintetic, butadien-stirenic, butadien-nitrilic, cloroprenic, butilic. Șarjarea este posibilă în proporții mari (în special la tipurile stereoregulate) (50—100 p) și se utilizează în acest scop toate sorturile de negru de fum; sorturile foarte active și cu structură înaltă se utilizează cu precădere în cazul **c.b.** stereoregulate. Pentru **c.b.** stereoregulate este caracteristică o interacțiune puternică cu șarjele active (în special negru de fum), care se datorește flexibilității înalte, liniarității macromoleculelor, coeziunii reduse și se manifestă prin viscozitatea mare a compozițiilor șarjate, revenirea elastică a compozițiilor nevulcanizate (contracție), proprietățI dinamice superioare ale vulcanizatelor. Pentru compoziții albe și colorate se utilizează silicea activă, diferite sorturi de caolin, cretă etc. Plastifianții cei mai utilizați sînt uleiurile înalt aromatice și naftenice, în diferite proporții (crescătoare

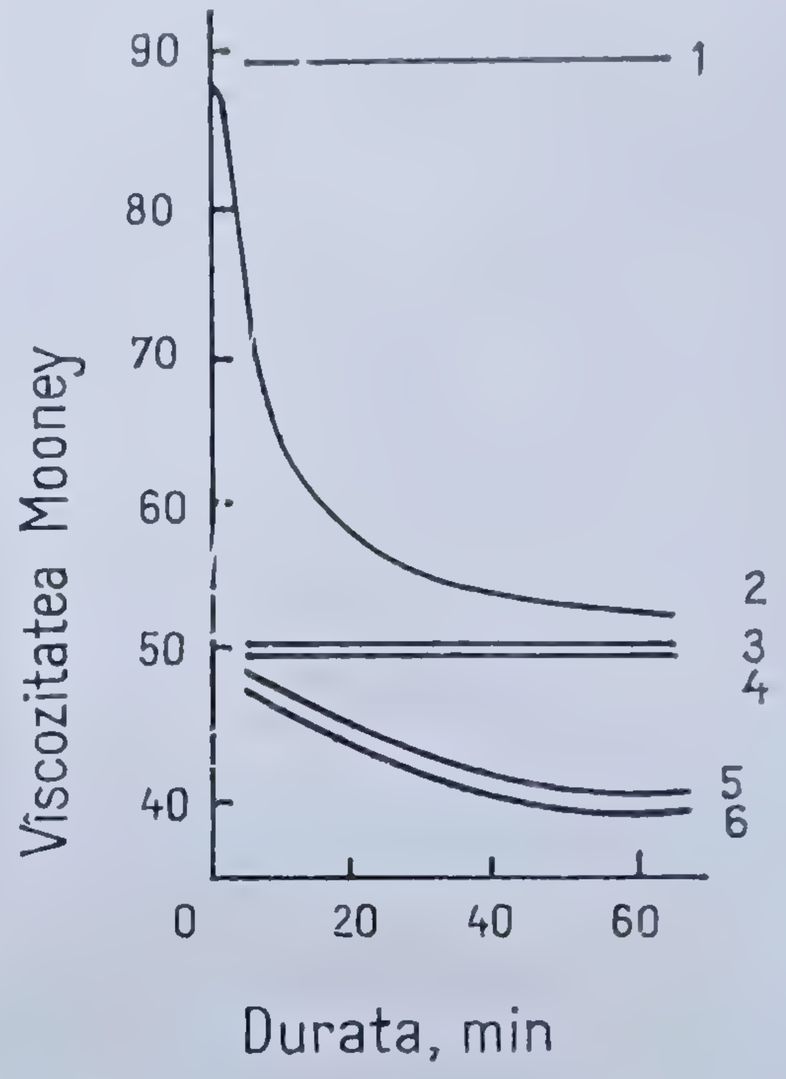


Fig. 2. Influența duratei de prelucrare pe valț la 30°C asupra viscozității cauciucului butadienic polimerizat în soluție: *1,4* — cu catalizator cu Ti; *2* — cu conținut 50—60% unități 1,2; *3* — cu compus litiu-organic; *5* — cu catalizator cu Co; *6* — cu catalizator cu Ni.

cu creșterea șarjării). Pentru îmbunătățirea dispersării șarjelor, mărirea coeziunii și adeziunii compozițiilor în stare nevulcanizată, se utilizează colofoniu, rășini cumaron-indenice, alchilfenol-formaldehidice etc. Datorită gradului mare de nesaturare al catenei principale, **c.b.** sînt expuse degradării termooxidante, ozonante, fotooxidante, și necesită o protecție eficientă, care se realizează cu 1,5-3 p amine secundare aromatice și derivați de *p*-fenilendiamină (antidegradanți care pătează) sau cu fenoli cu împiedicare sterică (pentru compoziții albe, colorate și care nu pătează), precum și cu 2—3p ceruri protectoare. Vulcanizarea se poate realiza termic sau cu agenți de vulcanizare cum sînt sulful și donorii de sulf (cei mai utilizați), peroxizi, rășini alchilfenolformaldehidice. Proporția de sulf este, de obicei, ceva mai mică decît la cauciucul natural (1,25—2,5 p), iar ca acceleratori principali se folosesc sulfenamide (0,6—1,2 p, adică ceva mai mult decît la cauciucul natural), asociate cu difenilguanidină, tetrametiltiuramdisulfură, benztiazildisulfură (0,1—0,3 p) în calitate de acceleratori secundari. Grupa de vulcanizare este completată obișnuit cu activatori (ZnO și acidul stearic) și retarder. **C.b.** polimerizate cu metale alcaline sau polimerizate radicalic în emulsie au comportare la prelucrare apropiată de a cauciucului butadien-stirenic. **C.b.** stereoregulate, mai ales cele cu distribuție îngustă a maselor moleculare, pot prezenta dificultăți la prelucrare. Lărgirea distribuției maselor moleculare conduce la îmbunătățirea prelucrabilității (evaluată după una din metode, prelucrabilitatea este distanța minimă între rolele valțului standard, la turația 23—24 rot/min și temperatura 80 ± 5°C, la care cauciucul iese de pe valț) conco-

mitent cu căderea viscozității Mooney (fig. 3). Pentru îmbunătățirea comportării la prelucrare a **c.b.** stereoregulate se recurge la una sau mai multe dintre următoarele căi : lărgirea distribuției maselor moleculare, asocierea cu cauciuc natural, izoprenic sintetic sau butadien-stirenic, creșterea proporției

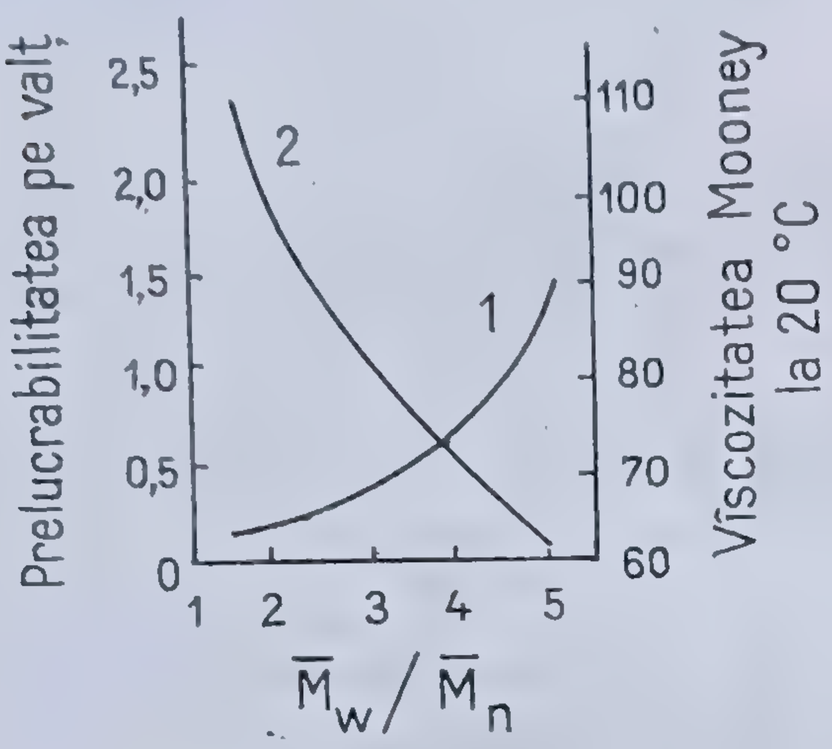


Fig. 3. Dependența prelucrabilității (*1*) și a vîscozității (*2*) cauiucului butadienic polimerizat în soluție cu sistem catalitic cu Ti, de indicele de polidispersie.

de plastifiant și șarjă (eventual utilizarea preamestecurilor corespunzătoare furnizate de industria de sinteză), stabilirea unui regim corespunzător de temperatură și viteză de forfecare în operațiile de prelucrare. Astfel, la prelucrarea pe valț nu se depășește 40°C, iar în malaxor se supraîncarcă cu 10—20 % camera de amestecare ; plastifianții se introduc după înglobarea șarjelor ; uneori se utilizează procedeul de amestecare „invers". Sulful și acceleratorii se introduc pe valț sau într-o a doua etapă de amestecare în malaxor, asigurîndu-se repausul tehnologic corespunzător între etape. Temperatura în prima etapă poate atinge 150...160°C, pe cînd în etapa a doua se recomandă să nu se depășească 120°C. Extruderea compozițiilor pe bază de **c.b.** stereoregulate se face stabilind temperatura corpului și melcului la 40°C, iar a capului mașinii — la 90...120°C, și cu debite mai mici decît în cazul altor cauciucuri de utilizare generală. Regimul de temperatură la calandrare depinde de receptura compoziției dar, de regulă, se stabilește la un nivel mai jos decît pentru cauciucul natural sau butadien-stirenic. În vulcanizarea cu sulf, viteza este intermediară între cauciucul natural și cauciucul butadien-stirenic, iar gradul de sulfurare al legăturilor intermoleculare este mai scăzut. Se poate realiza vulcanizarea și cu radiații de înaltă energie.

Proprietăți și utilizări ale **c.b.** *vulcanizate.* Proprietățile de rezistență la tracțiune, la sfîșiere, atît la temperatura camerei cît și la temperatură ridicată sînt mai scăzute pentru vulcanizatele pe bază de **c.b.** în comparație cu cauciucul natural sau butadien-stirenic. Elasticitatea la temperaturi scăzute și la temperatura camerei este superioară celorlalte cauciucuri de utilizare generală, iar la temperatură ridicată este comparabilă cu a cauciucului natural. După ansamblul acestor proprietăți, **c.b.** stereoregulate obținute cu diferite sisteme catalitice sînt relativ apropiate, dar superioare față de **c.b.** cu structură neregulată (tabelul 5). Vulcanizatele **c.b.** stereoregulate se caracterizează prin comportare dinamică superioară tuturor celorlalte cauciucuri (modul dinamic mare la deformări mici, viteze de deformare mari, temperaturi mari ; dezvoltare de căldură comparabilă cu a cauciucului natural sau mai redusă). Reducerea masei moleculare medii a **c.b.** stereoregulate înrăutățește proprietățile fizico-mecanice statice și dinamice ; prin reglarea unei distribuții convenabile a maselor moleculare este însă posibil să se asigure o prelucrabilitate satisfăcătoare, concomitent cu menținerea unor caracteristici fizico-mecanice superioare. Remarcabilă este comportarea la abraziune, pe un domeniu larg de temperaturi, în care **c.b.** stereoregulate șarjate cu negru de fum activ sînt superioare tuturor celorlalte cauciucuri, fapt ce se explică prin puternica interacțiune cu șarja și prin coeficientul de frecare suficient de mic pentru ca abraziunea să aibă loc în regim de obosire. Astfel, comparate într-o compoziție cu 50 p negru de fum HAF, pe același aparat de abraziune, pierderile (în $cm^3 \cdot kW^{-1} \cdot h^{-1}$) au fost :

	cauciuc butadienic stereoregulat	cauciuc butadienic polimerizat cu Na metalic	cauciuc natural	cauciuc butadien-stirenic
la 20°C	90—150	340	250—260	250—280
la 100°C	130—180	600	290—300	290—300

Tabelul 5

Principalele proprietăți fizico-mecanice ale cauciucurilor butadienice vulcanizate

Proprietăți	cauciuc butadienic obținut cu :			
	catalizator cu nichel [1]	catalizator cu cobalt [1]	catalizator cu titan [1]	în emulsie [2]
Modulul la 300 % alungire, MPa	10	10	8,5	7—12
Rezistența la tracțiune, MPa	20	21	21	14—15
Alungirea relativă la rupere, %	450	460	500	450
Alungirea remanentă	6	6	10	10
Elasticitatea de ricoșare, %	48	49	51	34
Rezistența la abraziune, mm^3	8	8	8	14
Rezistența la flexiuni repetate (metoda De Mattia, dezvoltarea fisurilor), kcicli	20	20	50	—

[1] rețeptura de testare : cauciuc butadienic — 100 ; negru de fum HAF — 50 ; ZnO — 5 ; acid stearic — 2 ; rășină de petrol — 5 ; ciclohexilbenztiazilsulfenamidă 0,7 ; sulf — 2 p.
[2] Rețeptura de testare : cauciuc butadienic cu 27 % ulei aromatic — 100 ; ZnO — 3 ; acid stearic —1 ; negru de fum HAF —50 ; ciclohexilbenztiazilsulfenamidă — 1 ; sulf— 1,1 p.

La temperaturi scăzute, tendința de cristalizare cea mai mare o au tipurile ce conțin peste 90% unități *cis*-1,4; comportarea cea mai bună la temperatură scăzută o are tipul polimerizat cu alchil-litiu. Datorită fenomenelor de structurare la temperatură, degradarea termooxidantă deteriorează mai greu vulcanizatele de **c.b.** decît cele de cauciuc natural; în această privință se remarcă mai ales **c.b.** polimerizate cu metale alcaline. De asemenea, la acțiunea ozonului și a radiației UV, **c.b.** vulcanizate sînt ceva mai rezistente decît cauciucul natural. Asociind **c.b.** stereoregulate cu cauciuc natural și izoprenic sintetic se pot obține compoziții cu un complex superior de proprietăți statice și dinamice; viteza de dezvoltare a fisurilor și de obosire la solicitare dinamică, la variarea raportului celor două cauciucuri prezintă o zonă de maxim în jurul raportului 1:1. De asemenea, se pot obține, prin asociere cu cauciuc butadien-stirenic, compoziții cu conținut mare de sarjă și plastifiant, dar cu proprietăți fizico mecanice satisfăcătoare, inclusiv rezistența la abraziune și alunecarea pe drum umed. Vulcanizatele **c.b.** rezistă bine la apă, dar au rezistență redusă de carburanți, uleiuri, produse petroliere. Permeabilitatea la gaze este mai mare decît a altor cauciucuri de uz general. Acest ansamblu de proprietăți deschide posibilități largi de utilizare a **c.b.** în condiții de eficiență economică, în marea majoritate a cazurilor în asociere cu celelalte cauciucuri de utilizare generală. Principala aplicație a **c.b.** stereoregulate și polimerizate în emulsie (pînă la 90%) este la fabricarea anvelopelor, utilizîndu-se în compozițiile de bandă de rulare, carcasă și breker. De asemenea, aceste două grupe se utilizează în fabricarea de benzi transportoare, izolații de cabluri, încălțăminte și pentru modificarea unor termoplaste. Odată cu dezvoltarea producției de **c.b.** stereoregulate, domeniile de utilizare a **c.b.** polimerizate cu metale alcaline s-au restrîns, dar continuă să se utilizeze într-o serie de protecții anticorozive, în produse destinate contactului cu alimente (un sort special de SKB), în fabricarea produselor de ebonită și a materialelor de frecare cu azbest (datorită bunei termorezistențe și tendinței de structurare la temperaturi ridicate). În ultimul timp au fost dezvoltate sorturi speciale de **c.b.** stereoregulate cu conținut mediu de grupe vinil, ca înlocuitori potențiali ai cauciucului butadien-stirenic.

Bibl.: Whitby, G. S. (ed.), *Synthetic Rubber*, Wiley, New York, 1954; Kirpicinikov, P. A., Averko-Antonovici, L. A., Averko-Antonoviei, Iu. O., *Himiia i tehnologhia sinteticeskogo kauciuka*, Himiia, Leningrad, 1970; Rivin, E. M., Litvin, O.B., Straj, A. G., *Sinteticeskie kauciuki obșcego naznaceniia*, Himiia, Moskva, 1971; Ceaușescu, Elena, *Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1974; Volintiru, T., Ivan, G., *Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor* Ed. Tehnică, București, 1974; Cooper, W., *Polydiens by coordination catalysis*, cap. 2 în *The Stereo Rubbers*, W. M. Saltman (ed.), Wiley, New York, 1977; Duck, E. W., Locke, J. M., *Polydienes by Anionic Catalysis*, cap. 4 în *The Stereo Rubbers*, W. M. Saltman (ed.), Wiley, New York, 1977; Ceaușescu, Elena, *Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1981; Gaczynski, R., (redactor) *Guma. Poradnik inzyniera i technika*, ediția a 2-a, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Varșovia, 1981; Babițki, B. D., Krol, V. A., *Polibutadien*, cap. 8 în *Sinteticeskii kauciuk*, I. V. Garmonov (redactor), ediția a 2-a, Himiia, Leningrad, 1983.

CAUCIUC BUTADIEN-NITRILIC, produs de copolimerizare a butadienei cu acrilonitrilul. Prezintă importanță industrială copolimerii sub formă solidă, oligomeri (**c.b.n.** lichid) precum și latexurile (v. *Latexuri sintetice*). Copolimerii pot conține un al treilea comonomer, cu grupă carboxil (v. *Cauciuc carboxilat*).

Structură și proprietăți. Macromolecula copolimerului obținut în emulsie prin mecanism radicalic este preponderent liniară, avînd unitățile comonomerilor dispuse aleator. Unitățile de butadienă sînt legate în pozițiile 1,4 (conținutul de unități 1,2 nu depășește 10%) cu preponderența configurației *trans* (al cărei conținut crește cu scăderea temperaturii de polimerizare). Conținutul comonomerilor în structura polimerului depinde de raportul concentrației lor în amestecul supus polimerizării; plecînd de la un raport al maselor de comonomeri butadienă : acrilonitril 3 : 2 se obține copolimerul cu același raport („copolimerizarea azeotropă"), pe cînd la un raport 3 : 1 se obține un copolimer cu 30% acrilonitril legat. Prin copolimerizare în soluție, cu catalizatorii speciali care complexează acrilonitrilul (alchilhalogenuri de aluminiu plus halogenurile unor metale tranziționale ca VCl_3 sau $TiCl_4$), s-a obținut un copolimer alternant (în proporție de 94—97%) echimolar (48% acrilonitril), în care unitățile de butadienă au structură preponderent 1,4-*trans* și prezintă cristalizare la întindere; aeest copolimer nu a ajuns în dezvoltare industrială. **C.b.n.** tehnice (polimerizate în emulsie) sînt produse amorfe, necristalizabile, cu masa mol. medie (osmometrică) în domeniul $(2...3)\cdot10^2$. În comparație cu cauciucurile cu structură de hidrocarbură, **c.b.n.** rezistă mai bine la hidrocarburi alifatice, la carburanți, uleiuri și alte produse petroliere (această rezistență crește cu creșterea conținutului de acrilonitril), prezintă absorbție de apă mai mare și proprietăți dielectrice mai slabe; sînt solubile în acetonă, metiletilcetonă; în ceea ce privește rezistența la acizi și baze, sînt comparabile cu cauciucurile de utilizare generală. Principalele proprietăți fizice, pe grupe de produse după conținutul de acrilonitril, sînt prezentate în tabelul 1. Prin încălzire peste 150°C, **c.b.n.** reticulează, prezentînd creșterea rapidă a rigidității; peste cca 400°C se descompun, cu degajare de HCN. Prezența dublelor legături în unitățile de butadienă (atît în grupe laterale, cît mai ales, în catena principală) permite numeroase reacții: cu halogeni și hidracizii acestora, mercaptani, tioacizi etc., precum și posibilitatea de hidrogenare. Prin epoxidare se poate realiza un ciclu oxiranic la unitatea de butadienă; astfel de polimeri epoxidați interacționează cu grupele silanol de pe suprafața silicei active, augmentînd sensibil efectul ranforsant. De asemenea, suferă degradare termooxidantă și ozonantă, sensibilitatea în această privință diminuîndu-se cu creșterea conținutului de acrilonitril (scade ponderea unităților nesaturate); degradarea termooxidantă este însoțită de structurare. Pentru stabilizare, în produsele tehnice se introduc antioxidanți (amine aromatice secundare în sorturile care pătează, fosfiți organici sau antioxidanți fenolici în sorturile eare nu pătează). Sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie **c.b.n.** suferă structurare, mai pronunțată la copolimerii cu conținut mic de acrilonitril.

Obținere. În industrie copolimerizarea se realizează în emulsie, cu inițiatori radicalici (persulfat de potasiu) sau sisteme redox (persulfat de potasiu cu trietanolamină, H_2O_2 cu $FeSO_4$ și pirofosfat de sodiu, hidroperoxid de cumil cu complex al fierului obținut cu pirofosfat sau etilendiamintetraacetat de sodiu), la temperatura de 40...40°C (sorturi obținute „la cald") sau la cca 5°C (sorturi obținute „la rece"), utilizînd butadienă cu concentrația 98—99% și acrilonitril de cca 99%. Pentru reglarea masei moleculare se utilizează *terț*-dodecilmercaptan sau diizopropilxantogendisulfură (diproxid); pentru întreruperea lanțului se întrebuințează hidrochinonă sau dimetilditiocarbamat de sodiu cu tetrasulfură de sodiu. Emulgatorii cei mai uzuali sînt dibutilnaftalinsulfonatul de sodiu (nekal), săpunuri alcaline ale unor acizi grași și săpunuri de colofoniu. Exemple de rețete pentru polimerizare la cald (părți masă): (1) cu inițiator radicalic — butadienă — 74; acrilonitril — 26; nekal (65—70% dibutilnaftilsulfonat de sodiu, 27—31% Na_2SO_4 și 4—8% NaCl) — 3,6; persulfat de potasiu — 0,2; pirofosfat de sodiu (regulator de pH) — 0,3; NaOH — 0,08; diproxid — 0,3; apă — 150; (2) inițiere cu sistem redox — butadienă — 75; acrilonitril — 25; săpun de cocos — 4,5; apă

La temperaturi scăzute, tendința de cristalizare cea mai mare o au tipurile ce conțin peste 90% unități *cis*-1,4; comportarea cea mai bună la temperatură scăzută o are tipul polimerizat cu alchil-litiu. Datorită fenomenelor de structurare la temperatură, degradarea termooxidantă deteriorează mai greu vulcanizatele de **c.b.** decît cele de cauciuc natural; în această privință se remarcă mai ales **c.b.** polimerizate cu metale alcaline. De asemenea, la acțiunea ozonului și a radiației UV, **c.b.** vulcanizate sînt ceva mai rezistente decît cauciucul natural. Asociind **c.b.** stereoregulate cu cauciuc natural și izoprenic sintetic se pot obține compoziții cu un complex superior de proprietăți statice și dinamice; viteza de dezvoltare a fisurilor și de obosire la solicitare dinamică, la variarea raportului celor două cauciucuri prezintă o zonă de maxim în jurul raportului 1:1. De asemenea, se pot obține, prin asociere cu cauciuc butadien-stirenic, compoziții cu conținut mare de sarjă și plastifiant, dar cu proprietăți fizico mecanice satisfăcătoare, inclusiv rezistența la abraziune și alunecarea pe drum umed. Vulcanizatele **c.b.** rezistă bine la apă, dar au rezistență redusă de carburanți, uleiuri, produse petroliere. Permeabilitatea la gaze este mai mare decît a altor cauciucuri de uz general. Acest ansamblu de proprietăți deschide posibilități largi de utilizare a **c.b.** în condiții de eficiență economică, în marea majoritate a cazurilor în asociere cu celelalte cauciucuri de utilizare generală. Principala aplicație a **c.b.** stereoregulate și polimerizate în emulsie (pînă la 90%) este la fabricarea anvelopelor, utilizîndu-se în compozițiile de bandă de rulare, carcasă și breker. De asemenea, aceste două grupe se utilizează în fabricarea de benzi transportoare, izolații de cabluri, încălțăminte și pentru modificarea unor termoplaste. Odată cu dezvoltarea producției de **c.b.** stereoregulate, domeniile de utilizare a **c.b.** polimerizate cu metale alcaline s-au restrîns, dar continuă să se utilizeze într-o serie de protecții anticorozive, în produse destinate contactului cu alimente (un sort special de SKB), în fabricarea produselor de ebonită și a materialelor de frecare cu azbest (datorită bunei termorezistențe și tendinței de structurare la temperaturi ridicate). În ultimul timp au fost dezvoltate sorturi speciale de **c.b.** stereoregulate cu conținut mediu de grupe vinil, ca înlocuitori potențiali ai cauciucului butadien-stirenic.

Bibl.: Whitby, G. S. (ed.), *Synthetic Rubber*, Wiley, New York, 1954; Kirpicinikov, P. A., Averko-Antonovici, L. A., Averko-Antonoviei, Iu. O., *Himiia i tehnologhia sinteticeskogo kauciuka*, Himiia, Leningrad, 1970; Rivin, E. M., Litvin, O.B., Straj, A. G., *Sinteticeskie kauciuki obșcego naznaceniia*, Himiia, Moskva, 1971; Ceaușescu, Elena, *Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1974; Volintiru, T., Ivan, G., *Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor* Ed. Tehnică, București, 1974; Cooper, W., *Polydiens by coordination catalysis*, cap. 2 în *The Stereo Rubbers*, W. M. Saltman (ed.), Wiley, New York, 1977; Duck, E. W., Locke, J. M., *Polydienes by Anionic Catalysis*, cap. 4 în *The Stereo Rubbers*, W. M. Saltman (ed.), Wiley, New York, 1977; Ceaușescu, Elena, *Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1981; Gaczynski, R., (redactor) *Guma. Poradnik inzyniera i technika*, ediția a 2-a, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Varșovia, 1981; Babițki, B. D., Krol, V. A., *Polibutadien*, cap. 8 în *Sinteticeskii kauciuk*, I. V. Garmonov (redactor), ediția a 2-a, Himiia, Leningrad, 1983.

CAUCIUC BUTADIEN-NITRILIC, produs de copolimerizare a butadienei cu acrilonitrilul. Prezintă importanță industrială copolimerii sub formă solidă, oligomeri (**c.b.n.** lichid) precum și latexurile (v. *Latexuri sintetice*). Copolimerii pot conține un al treilea comonomer, cu grupă carboxil (v. *Cauciuc carboxilat*).

Structură și proprietăți. Macromolecula copolimerului obținut în emulsie prin mecanism radicalic este preponderent liniară, avînd unitățile comonomerilor dispuse aleator. Unitățile de butadienă sînt legate în pozițiile 1,4 (conținutul de unități 1,2 nu depășește 10%) cu preponderența configurației *trans* (al cărei conținut crește cu scăderea temperaturii de polimerizare). Conținutul comonomerilor în structura polimerului depinde de raportul concentrației lor în amestecul supus polimerizării; plecînd de la un raport al maselor de comonomeri butadienă : acrilonitril 3 : 2 se obține copolimerul cu același raport („copolimerizarea azeotropă"), pe cînd la un raport 3 : 1 se obține un copolimer cu 30% acrilonitril legat. Prin copolimerizare în soluție, cu catalizatorii speciali care complexează acrilonitrilul (alchilhalogenuri de aluminiu plus halogenurile unor metale tranziționale ca VCl_3 sau $TiCl_4$), s-a obținut un copolimer alternant (în proporție de 94—97%) echimolar (48% acrilonitril), în care unitățile de butadienă au structură preponderent 1,4-*trans* și prezintă cristalizare la întindere; acest copolimer nu a ajuns în dezvoltare industrială. **C.b.n.** tehnice (polimerizate în emulsie) sînt produse amorfe, necristalizabile, cu masa mol. medie (osmometrică) în domeniul $(2\ldots3)\cdot10^2$. În comparație cu cauciucurile cu structură de hidrocarbură, **c.b.n.** rezistă mai bine la hidrocarburi alifatice, la carburanți, uleiuri și alte produse petroliere (această rezistență crește cu creșterea conținutului de acrilonitril), prezintă absorbție de apă mai mare și proprietăți dielectrice mai slabe; sînt solubile în acetonă, metiletilcetonă; în ceea ce privește rezistența la acizi și baze, sînt comparabile cu cauciucurile de utilizare generală. Principalele proprietăți fizice, pe grupe de produse după conținutul de acrilonitril, sînt prezentate în tabelul 1. Prin încălzire peste 150°C, **c.b.n.** reticulează, prezentînd creșterea rapidă a rigidității; peste cea 400°C se descompun, cu degajare de HCN. Prezența dublelor legături în unitățile de butadienă (atît în grupe laterale, cît mai ales, în catena principală) permite numeroase reacții: cu halogeni și hidracizii acestora, mercaptani, tioacizi etc., precum și posibilitatea de hidrogenare. Prin epoxidare se poate realiza un ciclu oxiranic la unitatea de butadienă; astfel de polimeri epoxidați interacționează cu grupele silanol de pe suprafața silicei active, augmentînd sensibil efectul ranforsant. De asemenea, suferă degradare termooxidantă și ozonantă, sensibilitatea în această privință diminuîndu-se cu creșterea conținutului de acrilonitril (scade ponderea unităților nesaturate); degradarea termooxidantă este însoțită de structurare. Pentru stabilizare, în produsele tehnice se introduc antioxidanți (amine aromatice secundare în sorturile care pătează, fosfiți organici sau antioxidanți fenolici în sorturile care nu pătează). Sub acțiunea radiațiilor de înaltă energie **c.b.n.** suferă structurare, mai pronunțată la copolimerii cu conținut mic de acrilonitril.

Obținere. În industrie copolimerizarea se realizează în emulsie, cu inițiatori radicalici (persulfat de potasiu) sau sisteme redox (persulfat de potasiu cu trietanolamină, H_2O_2 cu $FeSO_4$ și pirofosfat de sodiu, hidroperoxid de cumil cu complex al fierului obținut cu pirofosfat sau etilendiamintetraacetat de sodiu), la temperatura de 40...40°C (sorturi obținute „la cald") sau la cca 5°C (sorturi obținute „la rece"), utilizînd butadienă cu concentrația 98—99% și acrilonitril de cca 99%. Pentru reglarea masei moleculare se utilizează *terț*-dodecilmercaptan sau diizopropilxantogendisulfură (diproxid); pentru întreruperea lanțului se întrebuințează hidrochinonă sau dimetilditiocarbamat de sodiu cu tetrasulfură de sodiu. Emulgatorii cei mai uzuali sînt dibutilnaftalinsulfonatul de sodiu (nekal), săpunuri alcaline ale unor acizi grași și săpunuri de colofoniu. Exemple de rețete pentru polimerizare la cald (părți masă): (1) cu inițiator radicalic — butadienă — 74; acrilonitril — 26; nekal (65—70% dibutilnaftilsulfonat de sodiu, 27—31% Na_2SO_4 și 4—8% NaCl) — 3,6; persulfat de potasiu — 0,2; pirofosfat de sodiu (regulator de *pH*) — 0,3; NaOH — 0,08; diproxid — 0,3; apă — 150; (2) inițiere cu sistem redox — butadienă — 75; acrilonitril — 25; săpun de cocos — 4,5; apă

Tabelul 1

Principalele proprietăţi fizice ale cauciucului butadien-nitrilic

Proprietăţi	Conţinutul de acrilonitril legat, % masă		
	17—20	26—33	36—40
Masa specifică, $g \cdot cm^{-3}$	0,943	0,962	0,988
Temperatura de vitrifiere, °C	—55	—42	—32
Indicele de refracţie n_D^{25}	—	1,5213	1,5187
Densitatea energiei coezive, $J \cdot cm^{-3}$	—	370—380	—
Coeficientul de dilatare liniară, K^{-1}	—	$1,3 \cdot 10^{-4}$	—
Capacitatea calorică, $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	—	—	—
Coeficientul de termoconductibilitate, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	—	—	1,97
Rezistivitatea de volum, $\Omega \cdot cm$	$6,5 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$
Permitivitatea dielectrică	6,4	10,2	12,0
Tangenta unghiului de pierderi în dielectric	0,205	0,310	0,315

oxigenată 20% — 0,35; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,02; pirofosfat de sodiu — 0,1; *terţ*-dodecilmercaptan — 0,5; acid stearic — 0,6; clorură de potasiu (regulator al viscozităţii emulsiei) — 0,3; apă — 180. Instalaţia pentru copolimerizarea butadienei cu acrilonitril poate fi în sistem discontinuu sau continuu (în cascadă), principial asemănătoare cu aceea utilizate la obţinerea copolimerilor butadien-stirenici (v. *Cauciuc butadien-stirenic*). Polimerizarea se execută în reactoare emailate, cu agitare şi răcire eficientă; regulatorul se introduce în porţiuni, la începutul polimerizării, la conversia de ~ 20% şi apoi la ~40%; la atingerea conversiei finale prevăzute se introduc întrerupătorul de lanţ şi stabilizatorul şi latexul trece la demonomerizare (stripare cu abur), apoi la coagulare cu electrolit (solă sau acid şi sare), aglomeratele de cauciuc se separă de faza apoasă, se spală, se usucă (în agregate cu bandă, în aer cald). Produsul rezultat nu trebuie să conţină gel, iar umiditatea şi cenuşa trebuie să fie sub 1%.

Tipuri de mărci: Carom NBR (R. S. România), SKN (U.R.S.S.), Buna N (R.D. Germană), Perbunan N (R.F. Germania), Europene N, Elaprim S (Italia), Butacryl (Franţa), Butaprene, Chemigum, Hycar, Paracryl (SUA), Krynac (Canada), Nipol N, JSRN (Japonia). Sorturile se deosebesc după conţinutul de acrilonitril (scăzut 17—20; mediu 26—39; înalt 36—45), viscozitatea Mooney (foarte moi 25—45; medii 50—70; rigide 75—120) şi modul de polimerizare (la rece sau la cald). Un exemplu de acoperire a domeniului util cu produsele Perbunan N (Bayer AG, R.F. Germania) se dă în fig. 1. Produsele se livrează în baloţi (25—33 kg), brichete, granule (pulbere); se livrează, de asemenea, sorturi prereticulate şi preamestecuri cu negru de fum precum şi oligomeri.

Compoziţii. Compoziţiile pe bază de **c.b.n.** se execută şi se prelucrează pe utilajele obişnuite în industria prelucrătoare de cauciuc; sorturile polimerizate la rece au, de regulă, prelucrabilitate mai bună. Plasticarea (masticarea) nu este uzuală, deoarece se pot alege sorturile cu viscozitatea dorită; totuşi, dacă este necesară, se poate executa la rece (pe valţ sau în malaxor) sau la cald, cu ajutorul agenţilor de plasticare (de exemplu, pentaclorotiofenol) pentru a realiza reducerea viscozităţii şi a preîntîmpina structurarea. Pentru realizarea anumitor ansambluri de proprietăţi (atît în prelucrare cît şi în produsul finit) se practică frecvent asocierea **c.b.n.** cu alte cauciucuri. Cu cauciucul natural, pînă la 20 p (părţi masă la 100 p **c.b.n.**) se îmbunătăţeşte prelucrabilitatea, aderiunea la operaţiile de asamblare; cu cauciucul butadien-stirenic (pînă la 40 p) se îmbunătăţeşte siguranţa în prelucrare şi comportarea la extrudere, creşte duritatea şi elasticitatea vulcanizatelor. Cu creşterea conţinutului de acrilonitril în **c.b.n.** acesta devine mai greu miscibil cu cauciucurile nepolare; totodată, scăderea proporţiei de **c.b.n.** în compoziţiile cu cauciucuri de utilizare generală conduce la scăderea rezistenţei vulcanizatelor respective faţă de benzine, uleiuri şi alte produse petroliere. **C.b.n.** se amestecă bine cu cauciucul cloroprenic, care conferă rezistenţă mărită la agenţii atmosferici, elasticitate şi rezistenţă la sfîşiere superioare, dar diminuează rezistenţa vulcanizatelor respective la produse petroliere. Se practică pe larg asocierea **c.b.n.** cu răşini fenol-formaldehidice, cu care se amestecă uşor (pînă la 75 p), pentru îmbunătăţirea proprietăţilor tehnologice, mărirea rezistenţei la tracţiune, la sfîşiere, la abraziune, creşterea durităţii şi a rezistenţei la uleiuri şi carburanţi, concomitent cu reducerea deformării remanente la compresie. **C.b.n.** se asociază în cele mai variate scopuri cu cauciucul polisulfurat, copolimeri ai stirenului cu acrilonitril, policlorură de vinil şi policlorură de vinil clorurată (perclorvinil); termoplastele uşurează prelucrarea compoziţiilor şi realizează ranforsarea vulcanizatelor. Compoziţiile de **c.b.n.** (cu conţinut mediu şi înalt de acrilonitril) cu policlorură de vinil în raport 70 : 30 şi 50 : 50 se produc şi se utilizează la scară industrială, remarcîndu-se prin buna lor rezistenţă la ozon, la foc şi la produse petroliere. Şarjarea cu negru de fum (10—50 p din sorturile ranforsante; 30—100 p din sorturile semiranforsante) asigură indicatori fizico-mecanici superiori, concomitent cu reducerea absorbţiei de apă şi creşterea rezistenţei la hidrocarburi; pentru comportare bună la extrudere şi calandrare se recomandă sorturile GPF şi FEF. De asemenea, se utilizează proporţii foarte variate (pînă la 150 p) de şarje minerale, pentru a conferi termostabilitate superioară sau pentru produse albe şi colorate (silice activă, silicaţi, ZnO, TiO_2, cretă precipitată); efectul ranforsant cel mai puternic se realizează cu silice activă. Alegerea plastifianţilor se face în funcţie de tipul **c.b.n.** (cu creşterea conţinutului de acrilonitril scade miscibilitatea cu plastifianţii mai puţin polari; plastifianţii parafinici au tendinţa de exudare) şi de scopul urmărit: esterii (dibutilftalat, dioctilftalat, dibutilsebacat etc.) se utilizează mai ales pentru creşterea flexibilităţii şi îmbunătăţirea comportării la temperaturi scăzute (un pronunţat efect au esterii acidului tioglicolic); răşinile naturale şi sintetice (colofoniu, prin; cumaron-indenice, fenol-formaldehidice) sînt utilizate mai ales pentru îmbunătăţirea adezivităţii; uleiurile petroliere (în special cele aromatice) asigură îmbunătăţirea comportării la prelucrare şi indicatori fizico-mecanici buni; diferiţi oligomeri (în primul rînd **c.b.n.** lichid, apoi oligoesteri etc.) funcţionează ca plastifianţi greu extractibili, asigurînd elasticitatea vulcanizatelor ce lucrează în medii capabile să extragă celelalte tipuri de plastifianţi. Proporţia de plastifianţi, de regulă, nu trece de 30 p. Protecţia antidegradantă, necesară, avînd în vedere structura nesaturată a zonelor de butadienă din catena **c.b.n.** se asigură cu 1—3 p antioxidant (aminic sau fenolic, după caz),

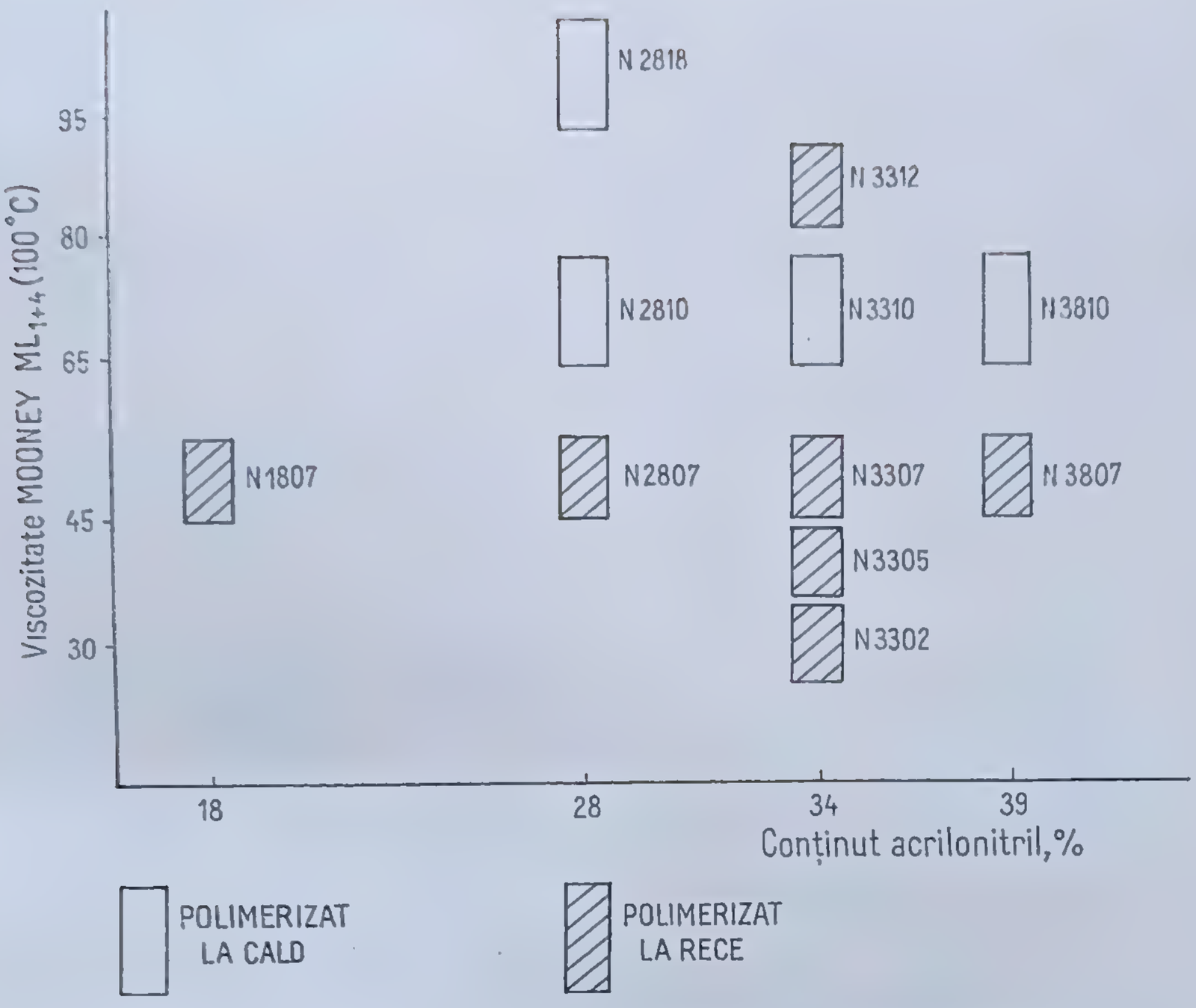


Fig. 1. Domeniul viscozitate-conținut de acrilonitril în care se situează cauciucul butadien-nitrilic produs industrial (exemplificat cu produsele Perbunan N, firma Bayer, AG, din R. F. Germania).

0,75 — 2,5 p antiozonant (derivați de *p*-fenilendiamină) și 1—3 p ceruri protectoare (în special pentru protecția antiozonantă în condiții statice); pentru protecția antidegradantă a vulcanizatelor destinate să lucreze în contact cu medii apte să extragă tipurile uzuale de agenți de protecție, soluția de perspectivă pare să fie oferită de antioxidanții macromoleculari și de antidegradanții legați (grefați pe catena elastomerului). Vulcanizarea se realizează, mai ales, cu sulf și accelératori (tiazoli, sulfenamide, guanidine), folosind cuplul de activare ZnO + acid stearic (3—5 p, respectiv 0,5—1,5 p) și eventual un retarder; înlocuirea parțială a sulfului cu donor de sulf, reducerea raportului sulf/accelerator pot conduce la îmbunătățirea anumitor proprietăți (în special a deformării remanente la compresie). Pentru produse cu bună rezistență la îmbătrînire și deformare remanentă mică la compresie se practică vulcanizarea cu donori de sulf sau cu peroxizi. Vulcanizatele obținute cu peroxizi au rezistență mai bună decît vulcanizatele obținute cu sulf și acceleratori, la acțiunea produselor petroliere cu conținut de sulf sau derivați sulfați (inclusiv H_2S). Ca regulă generală, sorturile de **c.b.n.** polimerizate la rece se comportă la prelucrare mai bine decît sorturile polimerizate la cald. În continuare, asupra prelucrabilității influențează în principal tipul de cauciuc, prin cele două caracteristici de bază — conținutul de acrilonitril și viscozitatea Mooney; principalele reguli de orientare în această privință sînt cuprinse în tabelul 2. Compozițiile se pot realiza pe valț sau în malaxor, cu răcire intensă. Atunci cînd amestecarea se execută într-o singură fază, sulful se introduce la început (pentru a asigura buna dispersare; sau sub formă de preamestec), apoi șarjele, în porțiuni, introducînd plastifiantul odată cu ultima porțiune de șarjă; acceleratorii se introduc la sfîrșitul amestecării. Cînd amestecarea se face în malaxor, se va urmări ca, la descărcare, amestecul să nu depășească 130... ...140°C. La executarea compozițiilor în două faze, în prima fază se face preamestecul cauciucului cu șarja (șarjele), celelalte componente introducîndu-se în faza a doua. Comportarea la prelucrare este îmbunătățită de alegerea sorturilor de **c.b.n.** cu viscozitate mică, de utilizarea anumitor șarje în proporții relativ mari (negru de fum GPF, FEF, anumiți silicați) sau a unor ingrediente cu rol de lubrifianți (acizi grași, ceruri petroliere). Regimul uzual de temperatură este: 40...65°C pentru cilindru, 90...100°C pentru capul mașinii și cca 120° C pentru filieră. Pentru obținerea foilor prin calandrare se pleacă de la sorturi de **c.b.n.** cu viscozitate mare, eventual tipurile prereticulate, iar regimul de temperatură (descrescător de sus în jos) se prevede în domeniul 40...70°C. Pentru gumarea pe calandru a țesuturilor, se preferă compoziții din **c.b.n.** de viscozitate mică, cu proporții mari de șarje și plastifianți (inclusiv rășini care să mărească adezivitatea) și un regim de temperatură diferit: 70...90°C la rola superioară, 60...80°C la rola medie și 90...100°C la rola inferioară (asigurînd, în orice caz, temperatură mai mare la rola de ieșire). Formarea se realizează prin presare, transfer sau injecție. Regimul de vulcanizare se alege în domeniul 145...180°C. **C.b.n.** pot fi reticulate și în absența agenților specifici: vulcanizarea termică la 200°C (1—2 h; în matriță) sau vulcanizare cu radiații ionizante (mai eficientă decît la cauciucurile de utilizare generală).

Proprietăți și utilizări ale **c.b.n.** *vulcanizate.* Principalele proprietăți sînt legate de conținutul de acrilonitril (tabelul 2 și fig. 2), o parte de procedeul de polimerizare (la cald sau la rece) și de alte caracteristici ale polimerului, precum și ale re-

Tabelul 2

Influența principalelor caracteristici ale cauciucului butadien-nitrilic asupra comportării la prelucrare și a proprietăților vulcanizatoare

Creșterea conținutului de acrilonitril		Creșterea viscozității Mooney	
——→	Masa specifică	——→	Legarea ușoară pe valț
——→	Tranziția de ordinul al II-lea	——→	Înglobarea prin dispersare ușoară a șarjelor în compoziții moi
←——	Solubilitatea în solvenți aromatici	——→	Riscul de a îngloba aer
——→	Compatibilitatea cu polimeri polari	——→	Stabilitatea dimensională a semifabricatelor
——→	Comportarea bună la extrudere	——→	Timpul de amestecare
——→	Duritatea	——→	Absorbția redusă de energie la amestecare
——→	Modulul	——→	Curgerea la injecție
——→	Alungirea remanentă	——→	Prelucrabilitatea pe calandru
——→	Compresia remanentă	——→	Umflarea redusă după filieră
——→	Histereza	——→	Modulul
←——	Flexibilitatea la temperatură scăzută	——→	Rezistența la tracțiune
——→	Rezistnța la carburanți și uleiuri petrolieree	——→	Compresia remanentă
←——	Permea bilitatea la gaze		

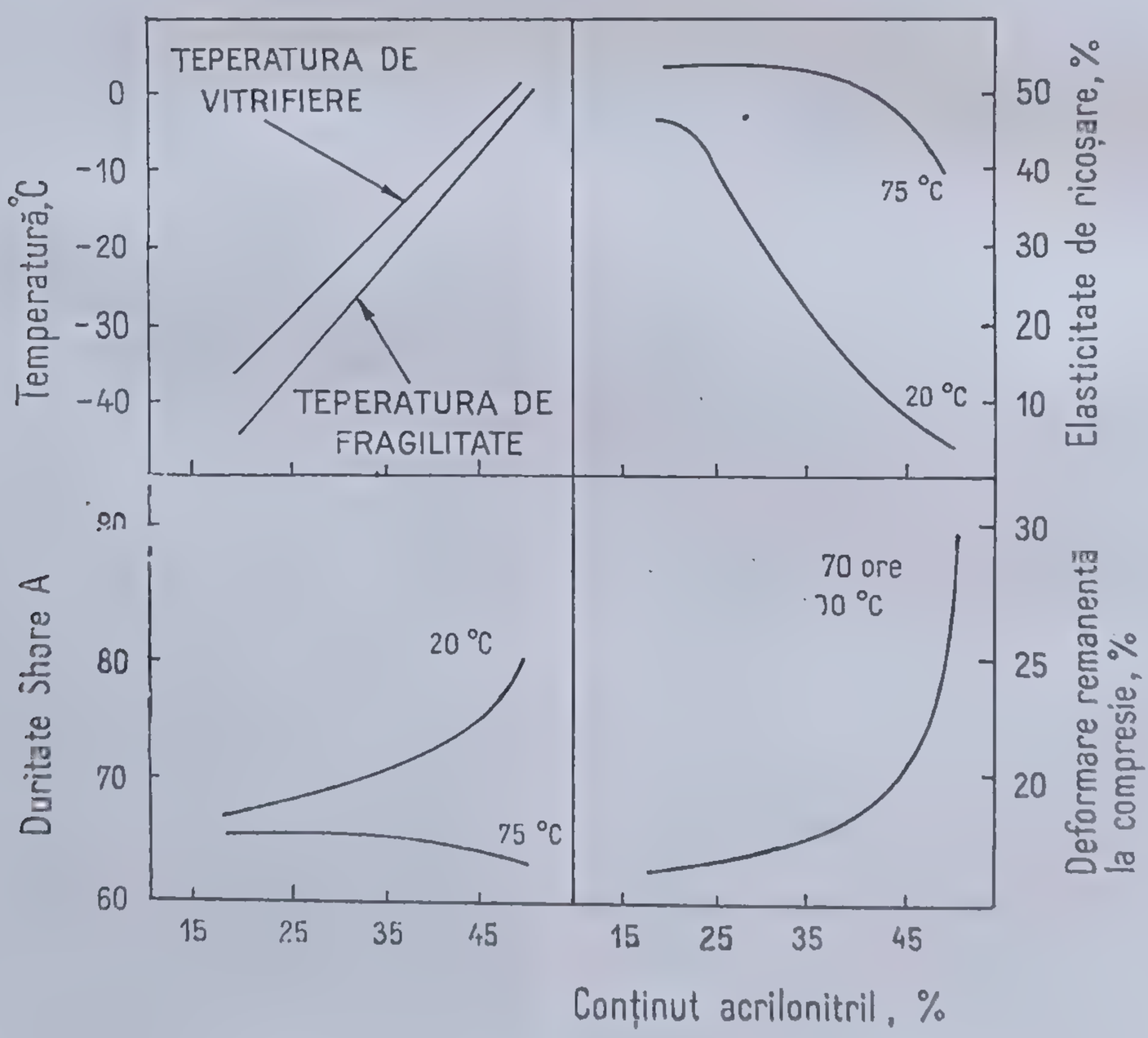


Fig. 2. Variația unor proprietăți fizice ale cauciucului butadien-nitrilic vulcanizat, în funcție de conținutul de acrilonitril.

cepturii compoziției. Cu creșterea conținutului de acrilonitril legat în copolimer, cresc rezistența la tracțiune și la abraziune, duritatea, termostabilitatea, rezistența la produse petroliere și se înrăutățește comportarea la temperaturi scăzute și deformarea remanentă la compresie, iar permeabilitatea la gaze scade (tabelul 3). Ca regulă orientativă, sorturile polimerizate la rece, în comparație cu cele polimerizate la cald, conferă vulcanizatelor indicatori de rezistență și umflare în diverse medii mai bune, dar comportarea la temperatură scăzută și deformarea remanentă la compresie mai slabe. Produsele obținute prin termovulcanizare au rezistență la tracțiune mai redusă, dar rezistență mai bună la abraziune și la flexiuni repetate, elasticitate și termostabilitate superioare în comparație cu vulcanizatele obținute cu sulf și accelératori. Produsele vulcanizate cu radiații de înaltă energie au rezistențe în domeniul 20—30 MPa și alungiri 400—500 % la tracțiune. Vulcanizatele pe bază de **c.b.n.** prezintă stabilitate la acțiunea carburanților, lubrefianților și altor produse petroliere; cîteva date privind comportarea la unele produse de importanță tehnică se prezintă în tabelul 4. Proprietățile de izolator electric sînt mai slabe decît ale cauciucurilor cu structură nepolară (rezistivitatea de volum — 10^{22} Ω · cm; permitivitatea dielectrică (la 1—10^3 kHz) — ~ 10; rezistența la străpungere — 4 — 12 kV · mm^{-1}). Proprietățile termofizice ale vulcanizatelor sînt apropiate de ale cauciucurilor de utilizare generală (coeficientul de termoconductibilitate — ~0,25 W · m^{-1} · K^{-1}; coeficientul de dilatare liniară — (15—20) · 10^{-5} K^{-1}). Datorită polarității **c.b.n.** asigură aderiune la metale (la alamă este comparabilă cu a cauciucurilor de uz general; la oțel, fontă, zinc, magneziu și aliajele lui, aluminiu și aliajele lui aderiunea este mai bună). Toate aceste proprietăți deschid posibilități largi de utilizare a **c.b.n.** în industria de autovehicule, industria aerospațială, extracția și prelucrarea petrolului, industria chimică, poligrafie etc., unde sînt folosite pentru realizarea unor repere de etanșare, furtunuri, benzi transportoare și altele. În industria încălțămintei se utilizează pentru fabricarea tălpii rezistente la benzine și uleiuri, în industria alimentară (sorturi de puritate specială) — pentru instalațiile de muls și transportat laptele. Datorită polarității care asigură aderiune la diferite substraturi, **c.b.n.**, asociate de obicei cu rășini, sînt utilizate la fabricarea de adezivi. Compozițiile de **c.b.n.** cu policlorură de vinil se folosesc cu precădere pentru izolații de cabluri ce trebuie să reziste la produse petroliere, precum și pentru alte produse care sînt expuse acțiunii ozonului și agenților atmosferici. **C.b.n.** se utilizează ca modificatori pentru materiale termoplastice și termoreactive.

C.b.n. *termoplastic.* În sinteza **c.b.n.** se poate introduce un comonomer, de ex. un acrilat sau metacrilat cu structura $H_2C = C(R) - CO - O(X) - N(CH_3)_2$, unde X — o catenă de hidrocarbură; prin reacția grupelor aminice laterale cu un compus organic polihalogenat se realizează punți intercatenare cu legături cuaternare de amoniu, suficient de stabile la temperatura camerei, dar labile la temperatura de prelucrare, obținîndu-se astfel un produs cu proprietăți elastoplastice. S-au studiat și posibilități de obținere a unor elastoplaste prin realizarea de compoziții ale **c.b.n.** cu termoplaste. Pînă în prezent, **c.b.n.** termoplastic nu a ajuns să fie produs industrial.

C.b.n. *lichid.* Forme lichide de **c.b.n.** sînt produse și utilizate relativ de mult timp, în principal ca plastifianți greu extractibili în compoziții pe bază de **c.b.n.** Pentru a fi prelucrabile în stare fluidă, **c.b.n.** trebuie să aibă masa mol. 4000—6000, dar proprietăți optime ale vulcanizatelor se obțin prin situarea punților intercatenare la distanțe mai mari, ceea ce impune o etapă de prelungire a catenei; pentru aceasta, fiecare moleculă de oligomer trebuie să aibă grupe terminale reactive (hidroxil, carboxil, halogen, mercaptan, amină, vinil etc.). Pe de altă parte nu se dispune de o tehnică adecvată de înglobare a șarjelor ranforsante, în absența cărora **c.b.n.** nu au proprietăți fizico-mecanice satisfăcătoare. Produse cu proprietăți bune au fost obținute, prin turnare, din **c.b.n.** lichid cu grupe terminale carboxil în amestec 1 : 1 cu o rășină epoxidică. În afara utilizării ca plastifianți, **c.b.n.** lichid se utilizează industrial în prezent, pentru modificarea rășinilor epoxidice și poliesterice.

C.b.n. *hidrogenat.* Dublele legături din catena principală a **c.b.n.** pot fi hidrogenate selectiv în prezența unor catalizatori pe bază de complecși de Co, Rh, Rt, Ir. Cu creșterea gradului de saturare, crește rezistența antidegradantă a polimerului dar scad posibilitățile de realizare a vulcanizării; în același sens crește stabilitatea, atît în aer cald cît și în ulei (fig. 3). Aceste cauciucuri, cu 34—35% acrilonitril, au comportare bună la prelucrare pe utilajele obișnuite, permit înglobarea

Tabelul 3

Principalele proprietăți fizico-mecanice ale cauciucului butadien-nitrilic vulcanizat [1]

Proprietăți	Tipul cauciucului (% acrilonitril legat)		
	17—20	26—33	36—40
Modulul la alungire 100 %, MPa	3,8—4,3	5,0—6,0	5,8—6 6
Rezistența la tracțiune, MPa	14—18	18—23	20—25
Alungirea relativă la rupere, %	300—350	310—400	330—380
Elasticitatea de ricoșare, %	40—50	29—38	15—22
Duritatea Shore A	70—74	73—86	74—78
Deformarea remanentă după compresie 70 ore la 100°C, %	13—15	13—18	19—22
Temperatura de fragilitate, °C	−52...−50	−26...−42	−24...−27
După degradare termoxidantă în aer cald 70 h la 100° C			
Modulul la 100 % alungire, MPa	5,2—5,6	5,9—7,0	6,7—7,2
Rezistența la tracțiune, MPa	17—19	19—23,5	23—26
Alungirea relativă la rupere, %	270—300	256—306	290—300
Duritatea Shore A	72—76	74—78	76—80

[1] Rețeptura de testare (părți masă): cauciuc—100; negru de fum FEF—60; dioctilftalat — 5; oxid de zinc — 5; acid stearic —0,5; 2,2, 4- trimetil-1,2-hidrochinolină — 2; tetrametiltiuramdisulfură-2: terț-butil-benztiazil-sulfenamidă -1; sulf—0,5.

Tabelul 4

Comportarea cauciucurilor butadien-nitrilice vulcanizate, în diferite fluide de importanţă tehnică

Fluide	Temperatura, °C	Durata, zile	Cauciuc butadien-nitrilic cu conţinut în acrilonitril, %		
			28	33	38
Apă (distilată, marină)	100	84	III—IV	III	II—III
SO_2	20	84	V	V	V
H_2SO_4 25%	50	84	III	II	II
H_2SO_4 50%	50	84	V	V	V
NaOH 25%	50	84	V	V	V
NaOH 50%	50	84	III	I—II	I—II
NH_3 gaz	50	84	III—IV	III—IV	III—IV
Acetat de etil	20	28	V	V	V
Acetonă	20	20	V	V	V
Acid acetic 75% şi glacial	50	84	V	V	V
Acizi graşi	50	84	I	I	I
Alcool amilic	50	20	IV	III—IV	III
Anilină	50	28	V	V	V
Benzen	20	28	V	V	V
Butanol	50	20	III—IV	III	III
Ciclohexan	50	28	IV	III	II—III
Dietilamină	20	28	V	V	V
Etanol	50	20	III—IV	III—IV	III
Etilenglicol	50	20	I—II	I	I
Fenol	50	20	V	V	V
Glicerină	50	20	I	I	I
Metanol	50	20	III—IV	III—IV	III—IV
Metiletilcetonă	20	28	V	V	V
Sulfură de carbon	20	28	V	V	V
Toluen	20	28	V	V	V
Carburant ASTM A (*izo*-octan)	20	28	II	I	I
Carburant ASTM B (70% *izo*-octan + 30% toluen	20	28	IV	III—IV	III—IV
Carburant ASTM C (50% *izo*-octan + 50% toluen,	20	28	V	V	IV
Difil	50	20	V	V	IV—V
Freon 12	20	21	III—IV	III—IV	III
Gaz natural	20	84	II	I	I
Hidrocarburi clorurate	20	20	V	V	V
Parafină	50	84	I	I	I
Ulei ASTM 1 (5)	100	28	I	I	I
Ulei ASTM 2	100	28	II	I	I
Ulei ASTM 3	100	28	III—IV	III	II—III
Ulei de in	50	20	I	I	I
Ulei vegetal alimentar	50	28	I	I	I
Unt	50	28	II—III	II	II

Semnificaţiile indicatorilor de comportare	I	II	III	IV	V
variaţia masei, %	±2	±5	±15	±30	peste 30
variaţia rezistenţei la tracţiune, %	—20	—10	—30	—50	peste —50
variaţia durităţii Shore A	±2	±5	±10	±15	peste ±15

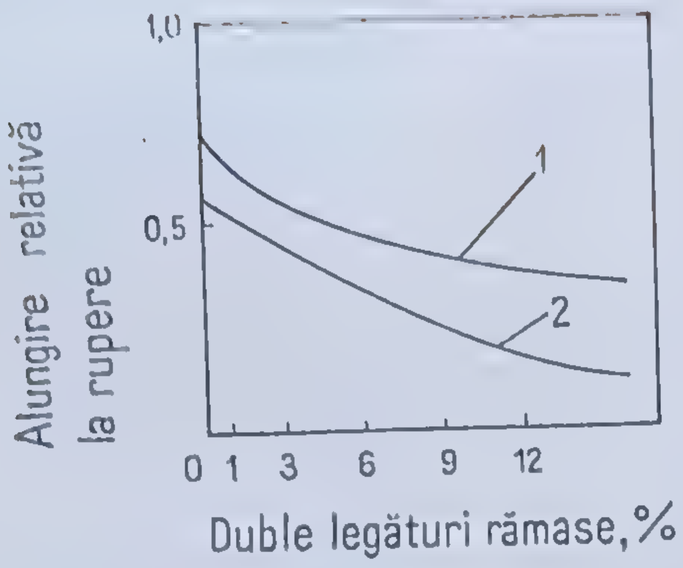


Fig. 3. Influenţa conţinutului de duble legături rămase în catena principală a cauciucului butadien-nitrilic hidrogenat asupra degradării în aer (curba 1) şi în ulei (curba 2), timp de 14 zile la 150°C.

unor proporţii mari de şarje, au siguranţă mare în prelucrare; sorturile saturate se vulcanizează cu peroxizi. Vulcanizatele au temperatură de fragilitate mai coborîtă cu cca 15°C decît **c.b.n.** din care provin. În privinţa stabilităţii la diferite medii petroliere, noile cauciucuri intră în competiţie cu cauciucurile fluorurate, faţă de care au avantajul unei mase specifice mai mici (0,945 $g \cdot cm^{-3}$). **C.b.n.** hidrogenate sînt la începutul dezvoltării industriale; în prezent există marca Therban (R. F. Germania), complet saturat şi marca Zetpol (Japonia) în sorturi cu nesaturare corespunzînd la 14 pînă la 28 g I la 100 g polimer.

Cauciuc izopren-nitrilic. Aceste cauciucuri, obţinute prin copolimerizare în soluţie, sînt comparabile în multe privinţe cu **c.b.n.** dar se degradează mecanochimic mai uşor (masticare mai rapidă) şi au comportare mai bună la extrudere. La întindere cristalizează şi se pot obţine vulcanizate cu proprietăţi bune chiar în absenţa şarjelor ranforsante. Elasticitatea şi flexibilitatea la temperatură scăzută sînt inferioare în comparaţie cu **c.b.n.** Tipul cunoscut este Krynac 833 (Canada) cu 34% acrilonitril şi viscozitatea Mooney $ML_{1+4}(100°C) = 70$. Sin. *Cauciuc butadien-acrilonitrilic, Cauciuc divinilnitrilic, Cauciuc nitrilic.*

Bibl.: Semon, W. L., *Nitrile Rubber*, cap. 23, în *Synthetic Rubber*, G. S. Whitby (ed.), Wiley, New York, 1954; Penn, W. S., *Synthetic Rubber Technology*, vol. I, p. 233—266, MacLaren, London, 1960; *** *Informations Bayer pour l'industrie du caoutchouc*, nr. 30 (1962), p. 5; nr. 31 (1962), p. 3; nr. 32 (1962), p. 90; Hofmann, W., *Rubber Chem. Technol.* 37, nr. 2/2 (1964), p. ; Weir, R. J., *Nitrila Rubber mechnology*, curs prezentat la Chicago Rubber Group, 1974; Fries, H., Esch, E., *Weichmacher in Perbunan N*, TIB 3.4.1., 1977; Stollfuss, B., *Verschnitte von Perbunann N mit andere Kautschuke*, TIB 2.7.1., 1977; Devirţ, E. Ia., *Novie nitrilnie kauciuki*, ŢNIIT Neftehim, Moskva, 1977; Bertram, H. H., *Developments in Acrilonitrile-Butadiene Rubber and Future Prospects*, cap. 3, în *Developments in Rubber Technology. 2 Synthetic Rubbers*, A. Whelan şi K. S. Lee (ed.), Applied Science, London, 1981; Rivin, E. M., Moiseev, V. V., Kuznecova, B. A., Iadreev, F. I., Lvov, V. I., *Butadien-nitrilnie kauciuki. Sintez i svoistva*, ŢNIIT Neftehim, Moskva, 1982; Radcenko, I. I., Beresnev, V. N., Rabinerzon, M. A., Devirţ, E. Ia., *Butadien-nitrilnie kauciuki*, cap. 18, în *Sinteticeskii kauciukii*, I. V. Garmonov (redactor), ediţia a 2-a, Himia, Leningrad, 1983; Thörmer, J., Marwede, G., Buding, H. *Kaut. Gummi Kunstst. 36*, (1983), p. 209; Hashimoto, K., Watanabe, N., Oyama, M., Todani, Y., *Gummi Fasern Kunstast 37*, (1984), p. 602; Hofmann, W., *Kaut. Gummi Kunstast*, 37, nr. 9 (1984), p. 753.

CAUCIUC BUTADIEN-STIRENIC, produs de copolimerizare a butadienei cu stiren sau α-metilstiren. Prezintă importanţă industrială copolimerii sub formă solidă precum şi latexurile (v. *Latexuri sintetice*). Copolimerii pot conţine un al treilea comonomer cu grupă carboxil (v. *Cauciuc carboxilat*); copolimeri bloc. Sortimentele de **C.b.s.** polimerizate în emulsie sînt individualizate, în funcţie de condiţiile de polimerizare şi de extindere cu plastifiant şi negru de fum, prin numere de patru cifre, astfel:

1000—1099 polimerizate la cald, neextinse
1500—1599 polimerizate la rece, neextinse
1600—1699 polimerizate la rece, extinse cu negru de fum şi cu mai puţin de 14 părţi ulei;
1700—1799 polimerizate la rece, extinse cu ulei;
1800—1899 polimerizate la rece, extinse cu negru de fum şi cu mai mult de 14 părţi ulei.

Structură şi proprietăţi. **C.b.s.** sînt polimeri amorfi, necristalizabili, cu masa mol. medie viscozimetrică în domeniul $(15 \ldots 40) \cdot 10^4$ (maximul la cca $20 \cdot 10^4$). Unităţile de stiren sînt dispuse aleator de-a lungul catenei. Unităţile de butadienă sînt adiţionate 80% în poziţia 1,4 (*cis* şi *trans*; conţinutul de unităţi *trans* creşte cu scăderea temperaturii de polimerizare) şi 20% în poziţia 1,2 (practic independent de temperatura de polimerizare); gradul de nesaturare este 88—90% din cel teoretic. Polimerizarea, în industrie, se practică la cca 5°C („la rece", cele mai mari cantităţi) şi la cca 50°C („la cald"). Raportul (de mase) butadienă : stiren la polimerizare se ia

Tabelul 1

Principalele caracteristici fizice ale cauciucului butadien-stirenic cu 23% stiren legat, polimerizat în emulsie „la rece"

Caracteristici	
Masa specifică, $g \cdot cm^{-3}$	0,9288—0,9326
Indicele de refracţie, n_D^{25}	1,5345
Temperatura de vitrifiere, °C	—52...—56
Densitatea energiei coezive, $J \cdot cm^{-3}$	275...306
Capacitatea calorică, $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	1,97
Coeficientul de termoconductibilitate, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	0,22
Coeficientul de dilatare liniară, K^{-1}	$7 \cdot 10^{-4}$
Permitivitatea dielectrică (la 1...20 MHz)	2,4..2,6
Tangenta unghiului de pierderi în dielectric (la 1...0 MHz)	0,006
Rezistivitatea de volum, Ω · cm	$7 \cdot 10^{14}$

90 : 10, 70 : 30 şi 50 : 50, conducînd la copolimeri cu 8, 23, respectiv 45% stiren legat. Principalele caracteristici fizice ale copolimerului cu 23% stiren sînt prezentate în tabelul 1. Masa moleculară viscozimetrică este corelată cu viscozitatea intrinsecă (determinată în toluen la 30°C) prin relaţia Mark-Houwink $[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$, unde $K = 5{,}4 \cdot 10^{-4}$ şi $\alpha = 0{,}66$. Datorită modului principial diferit de obţinere, **c.b.s.** polimerizat în soluţie prezintă anumite diferenţe de structură care sînt arătate, comparativ cu cauciucul sintetizat în emulsie, în tabelul 2. Prin încălzirea soluţiilor de **c.b.s** cu anumiţi catalizatori (de ex. BF_3) au loc reacţii de izomerizare; cu alţi catalizatori (de ex. H_2SO_4) se produc reacţii de ciclizare; produsele obţinute sînt rezistente la apă, acizi şi alcalii şi se utilizează în industria de lacuri şi vopsele. Clorurarea (în soluţie sau latex) la temperatura camerei este însoţită de scindare de HCl; produsul conţinînd 55—63% clor se utilizează în protecţii şi vopsele anticorozive, precum şi în obţinerea unor adezivi pentru îmbinări cauciuc-metal. Hidroclorurarea la 80 ... 100°C (sub presiune) este însoţită de distrucţia catenei macromoleculare. Mercaptanii inferiori pot fi adiţionaţi la

Tabelul 2

Comparaţie între cauciucul butadien—stirenic polimerizat în emulsie şi în soluţie

Caracteristici	Cauciuc polimerizat în emulsie „la rece"	Cauciuc polimerizat în soluţie
Structura unităţilor de butadienă :		
unităţi 1,2	20 %	10 %
unităţi *cis*-1,4	10 %	35—40 %
unităţi *trans*-1,4	70 %	50—55 %
Distribuţia maselor moleculare	Largă pînă la foarte largă	Îngustă sau controlată-moderată
Prezenţa fracţiilor cu masă moleculară foarte mică şi foarte mare, precum şi a gelului	Prezentă	Absentă
Ramificarea	Prezentă	Absentă
Distribuţia unităţilor stirenice	Nu sînt prezente blocuri ; la conversii mari există tendinţa de creştere a conţinutului de stiren	Blocuri sub 2 % ; unităţile stirenice sînt practic complet aleator distribuite
Componente ne-cauciuc în cauciucul butadien—stirenic industrial	Pînă la 7 % acizi graşi şi/sau colofoniu (şi săpunuri ale acestora)	Urme de compuşi ai litiului

dublele legături (în latex, la temperatura 30 — 60°C, cu peroxizi). Sub acţiunea căldurii, oxigenului, ozonului, luminii, **c.b.s.** suferă modificări importante, care afectează proprietăţile fizice. În primul stadiu al degradării termooxidante (pînă la cca 125°C) are loc distrucţia cauciucului, iar în continuare se produc şi reacţii de structurare. Viteza distrucţiei termooxidante creşte în prezenţa metalelor cu valenţă variabilă (Cu, Mn, Fe). Ozonul are, de asemenea, acţiune distructivă puternică asupra zonelor de polibutadienă ale macromoleculelor. Pentru protecţia **c.b.s.** în timpul depozitării se utilizează atît antidegradanţi care pătează (amine aromatice secundare) cît şi agenţi care nu pătează (fenoli cu împiedicare sterică, esteri ai acidului fosforos). Rezistenţa la radiaţii ionizante a **c.b.s.** datorită prezenţei grupelor fenil este mai mare decît a polidienelor.

Obţinere.

Polimerizare în emulsie. Pentru copolimerizarea în emulsie prin mecanism radicalic se utilizează butadienă cu puritate peste 98% şi stiren (sau α-metilstiren) cu puritatea peste 99%, avînd concentraţii cît mai reduse de compuşi carbonilici, compuşi cu sulf, compuşi acetilenici, peroxizi şi hidroperoxizi. Pentru polimerizare „la rece" se utilizează sisteme de iniţiere redox. De exemplu, pentru copolimerizarea cu stiren se utilizează sistemul ireversibil cu hidroperoxid de *p*-mentan ca iniţiator, pirofosfat feros ca activator, cu mici cantităţi de etilendiamintetraacetat de sodiu (pentru complexarea fierului trivalent) ; la copolimerizarea cu α-metilstiren se utilizează, de exemplu, sistemul reversibil cu hidroperoxid de izopropilbenzen ca iniţiator, etilendiamintetraacetat feros ca activator (obţinut *in situ*) şi formaldehidsulfoxilat de sodiu (rongalită) ca reducător. În calitate de regulator al masei moleculare se utilizează *terţ*-dodecilmercaptan, iar ca întrerupător de lanţ cinetic (stoper) — dimetilditiocarbamat de sodiu. Emulgatorii uzuali sînt săpunuri ale unor acizi graşi naturali şi sintetici precum şi ai colofoniului, iar ca dispersanţi se introduc săruri de sodiu sau potasiu ale produselor de condensare cu formaldehidă ale unor acizi naftalinsulfonici (Daxad, Leukanol). Pentru corectarea *p*H-ului (menţinerea acizilor graşi în formă saponificată) şi reducerea viscozităţii latexului, în sistem se introduc suplimentar electroliţi, cum ar fi clorură de potasiu, fosfat trisodic sau amestecurile lor. Un exemplu de receptură de polimerizare „la rece" pentru obţinerea **c.b.s.** tip 1500 (părţi masă) : butadienă — 70 ; stiren — 30 ; săpun de colofoniu (drezinat) — 4,5 ; hidroperoxid de *p*-mentan — 0,08 ; pirofosfat de potasiu — 0,18 ; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,16 ; fosfat trisodic — 0,5 ; sare de sodiu a produsului de condensare a acidului naftalinsulfonic cu formaldehidă (Daxad) — 0,15 ; etilendiamintetraacetat de sodiu — 0,01 ; *terţ*-dodecilmercaptan — 0,18 ; apă — 200. În decurs de cca 10 h se ajunge la o conversie de cca 60 % (peste care calitatea polimerului se înrăutăţeşte). Pentru polimerizarea „la cald", iniţierea se face cu persulfat de potasiu, iar reglarea masei moleculare cu *terţ*-dodecilmercaptan sau diizopropilxantogendisulfură. Întreruperea se poate face cu fenil-2-naftilamină, care serveşte şi ca stabilizator în polimerul rezultat. Tehnologia polimerizării în emulsie constă din : (1) pregătirea amestecului de monomeri ; (2) pregătirea fazei apoase ce conţine emulgatorul, dispersantul şi electrolitul şi este adusă la *p*H = 10—11 ; (3) pregătirea soluţiilor de iniţiator, activator, regulator şi întrerupător, precum şi a dispersiei (emulsiei) de stabilizator ; (4) realizarea polimerizării şi întreruperea ei ; (5) îndepărtarea din latex a monomerilor nereacţionaţi (urmată de tratarea în vederea reciclării lor) ; (6) introducerea stabilizatorului în această etapă sau la sfîrşitul etapei (4) ; (7) coagularea latexului ; (8) separarea şi stoarcerea cauciucului ; (9) uscarea ; (10) presarea şi balotarea. Căldura de reacţie se elimină cu ajutorul agentului de răcire, circulînd în mantaua şi serpentina polimerizatoarelor ; monomerii nereacţionaţi se separă în coloane, în vid (cca 0,05 MPa), la temperatura de 80°C (la partea superioară) şi introducîndu-se totodată şi dispersia (emulsia) de stabilizator. Condiţiile de coagulare (*p*H, consum de electrolit) se stabilesc în funcţie de tipul emulgatorului, modul de separare şi uscare a cauciucului. Temperatura de uscare nu trebuie să depăşească 130°C (fig. 1). Din **c.b.s.** polimerizat la rece se obţin şi tipuri extinse cu ulei, cu negru de fum, cu negru de fum şi ulei sau cu răşini. Pentru obţinerea tipurilor extinse cu ulei se folosesc copolimeri cu masă moleculară mai mare (viscozitate Mooney mai mare), obţinuţi cu cantităţi mici (chiar şi fără) de regulator şi, după întreruperea polimerizării şi demonomerizare, se introduce în latex emulsia de ulei aromatic sau naftenic necesară, de obicei 20 — 50 p (p — părţi masă la 100 părţi masă cauciuc).

Pentru obţinerea tipurilor extinse cu negru de fum, se introduce în latex o dispersie apoasă (care conţine sau nu emulgator) de negru de fum (SAF, ISAF, HAF, FEF) în proporţie de 40 — 100 p ; aceste tipuri conţin, de obicei, şi 5 — 12,5 p ulei înalt aromatic. Tipurile extinse cu ulei şi negru de fum conţin 40 — 90 p negru de fum şi 20 — 70 p ulei înalt aromatic. Tipurile extinse cu răşini se obţin prin amestecarea latexului de **c.b.s.** cu latex de copolimer stiren-butadienic (conţinînd cca 90 % stiren legat), astfel ca produsul finit să conţină 40—80 % stiren legat. Atunci cînd în amestecul de comonomeri se introduc şi cantităţi mici (0,5 %) de di-

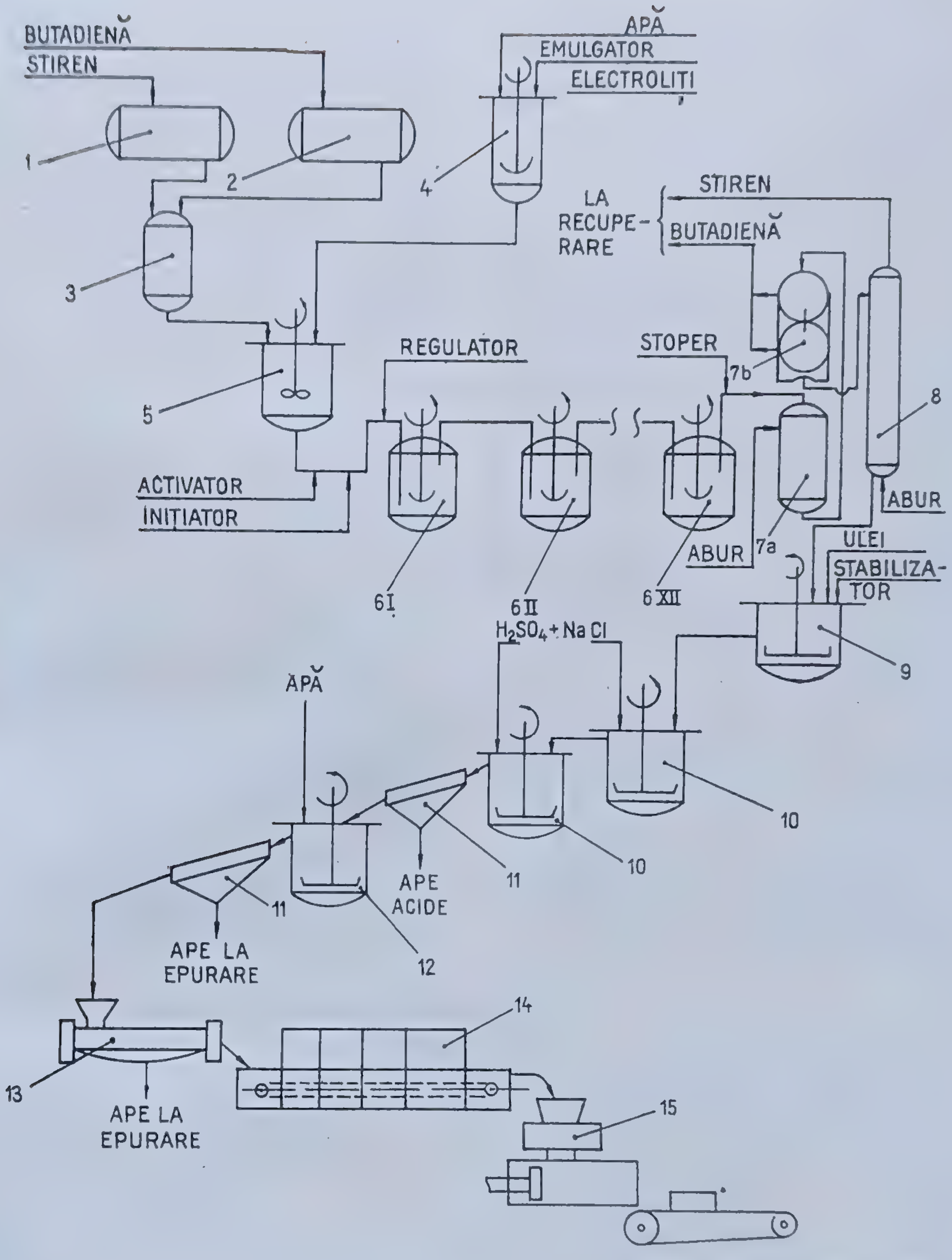


Fig. 1. Schema tehnologică de fabricare a cauciucului butadien-stirenic prin polimerizare în emulsie „la rece": *1* — rezervor de stiren; *2* — rezervor de butadienă; *3* — vas de pregătire a amestecului de comonomeri; *4* — vas de pregătire a fazei apoase; *5* — vas de emulsionare a monomerilor în faza apoasă; *6* — bateria de polimerizatoare; *7* — coloana de stripare a butadienei; *8* — coloana de stripare a stirenului; *9* — vas pentru latex; *10* — vase de coagulare; *11* — filtre pentru separarea coagulatului de faza apoasă; *12* — vas de spălare; *13* — mașină de stoarcere cu melc; *14* — uscător; *15* — mașină de presat și ambalat.

vinilbenzen se obțin sorturi prereticulate (structurale) cu proprietăți speciale.

Polimerizarea în soluție. Polimerizarea se realizează cu catalizator anionic obișnuit, cu butillitiu. În afara caracterului ionic, această polimerizare mai are o serie de particularități: catalizatorul conține speciile active de la început și fiecare macroion continuă să crească atît timp cît în sistem se află monomer; mai mult chiar, macroionul poate rămîne reactiv („viu") și, cu o nouă cantitate de monomer (același sau altul), polimerizarea poate continua. În soluție de hidrocarbură, în mecanism anionic, butadiena polimerizează practic complet înainte ca stirenul să polimerizeze, în proporție semnificativă. Pentru a obține un copolimer aleator, în sistem se introduce un așa-numit agent de randomizare, de obicei *terț*-butoxid de potasiu (eterii și aminele dau un efect similar, dar, în același timp, măresc nedorit de mult conținutul de unități de butadienă adiționate în poziția 1,2); o altă posibilitate este introducerea incrementală a butadienei în sistem. Grupa terminală anionică a macromoleculei permite realizarea a numeroase reacții, între care reacții de „legare" cu reactanți difuncționali (alchildihalogenuri), trifuncționali (PI_3), tetrafuncționali ($SiCl_4$, $SnCl_4$) sau multifuncționali (divinilbenzen); în acest mod vor rezulta macromolecule liniare, sau „stelate". Polimerul obținut cu $SnCl_4$ conține legături C—Sn care se scindează în operațiile de masticare. Tehnologia de fabricare a **c.b.s.** prin polimerizare în soluție este mult asemănătoare cu aceea practicată la obținerea cauciucului butadienic polimerizat după același mecanism (v. *Cauciuc butadienic*) și reclamă monomeri și solvent de înaltă puritate. După unii autori, fabricarea **c.b.s.** prin polimerizare în soluție necesită investiții mai mici, polimerizarea se poate conduce cu conversie foarte mare, nu apar problemele de tratare a apelor reziduale și produsul revine ceva mai ieftin decît la obținerea prin polimerizare în emulsie. În perioada 1965 — 1975 acest procedeu s-a extins rapid, ajungînd să furnizeze cca 16% din totalul producției de **c.b.s.**

Tipuri și mărci. **C.b.s.** se livrează în special sub formă de baloți a 20—33 kg; în ultimul timp au apărut și sorturi pulverulente. Mărcile cel mai cunoscute pentru **c.b.s.** polimerizat în emulsie: Carom (R.S. România), SKS, SKMS (U.R.S.S.), Intol (Anglia), Europrene (Italia), Buna S (R. D. Germană), Kerr S (R.P. Polonia), Kralex (Cehoslovacia), Buna EM (R.F. Germania), Cariflex S (Franța, Olanda), Ameripol, Synpol, Philprene (S.U.A.), Krylene (Canada), Petrolex (Brazilia), Synaprene (India), Nipol (Japonia), Austrapol (Australia). Principalele caracteristici sînt grupate în tabelul 3. Produsele industriale prezintă un miros specific datorită urmelor de comonomer stirenic și conțin (%masă): substanțe volatile max. 0,75; cenușă — max. 1%; acizi organici liberi max. 7,0; săpunuri-max. 0,5. Pentru **c.b.s.** polimerizat în soluție, mărci mai cunoscute sînt: Solprene, Duradene, Stereon (S.U.A), DSSK (U.R.S.S.), Buna SL (R. F. Germania), Tufdene (Japonia).

Compoziții. **C.b.s.** se prelucrează pe utilaje uzuale ale întreprinderilor prelucrătoare de cauciuc. Tipurile polimerizate „la rece" au proprietăți tehnologice superioare tipurilor polimerizate „la cald". Cu creșterea conținutului de stiren legat se îmbunătățește comportarea la prelucrare. **C.b.s.** polimerizate în soluție pot prezenta o comportare mai dificilă la prelucrare atunci cînd structura este practic liniară și distribuția maselor moleculare este prea îngustă. **C.b.s.** polimerizate „la rece" nu necesită, de obicei, plasticare (masticare), deoarece sortimentul existent permite alegerea unui produs cu viscozitatea necesară. Tipurile polimerizate „la cald", mai rigide, sînt supuse plasticării prin metoda termooxidantă (130 ... 140°C, presiunea aerului cca 0,3 MPa) sau prin metoda mecanochimică prin prelucrare mecanică în prezența a cca 0,5 p dintr-un agent de plasticare (peptizant). Pentru îmbunătățirea comportării la prelucrare (în special a aderiunii semifabricatelor), se realizează compoziții de **c.b.s.** cu cauciuc natural; pentru obținerea anumitor complexe de proprietăți fizico-mecanice, pentru creșterea rezistenței la anumiți agenți agresivi se practică asocierea **c.b.s.** cu cauciuc natural, cauciuc izoprenic sintetic, cauciucuri butadienic, nitrilic, cloroprenic; pentru ameliorarea comportării la extrudere și menținerea formei semifabricatelor se practică asocierea cu **c.b.s.** prereticulat sau cu copolimeri stiren-butadienici cu conținut ridicat de stiren. Compoziții pe bază de **c.b.s.** nesarjate nu se practică datorită proprietăților nesatisfăcătoare (de exemplu rezistența la tracțiune este sub 3 MPa). Pentru șarjare se utilizează practic toate sorturile de negru de fum, dintre care comportare bună la profilate se obține cu GPF sau FEF, modul înalt, rezistență bună la tracțiune și la abraziune — cu sorturile active (HAF, ISAF, SAF); creșterea proporției de negru de fum este însoțită de creșterea viscozității compoziției și concomitent de scăderea siguranței de prelucrare (reducerea timpului de prevulcanizare); din sorturile active de negru de fum se introduc pînă la 60 p iar din sorturile semiranforsante și slab ranforsante se pot introduce și proporții mai mari. Pentru compoziții albe sau colorate se utilizează diverse șarje minerale, dintre care, cele mai larg utilizate pot fi grupate în ordinea descrescătoare a activității ranforsante, astfel: silice activă> silicați de aluminiu, calciu și magneziu> carbonat de calciu (sorturile sintetice speciale, foarte fine, prezintă o anumită activitate ranforsantă). Pentru ușurarea dispersării

Tabelul 3

Caracteristicile celor mai importante tipuri de cauciuc butadien-stirenic polimerizate în emulsie

Tip	Stabilizator[1]	Monomer stirenic legat, %	Emulgator[2] / Coagulant[3]	Viscozitate ML_{1+4} (100°C)	Ulei		Negru de fum	
					Tip[4]	Părți la 100 părți cauciuc	Tip	Părți la 100 părți cauciuc
1500	S	23,5	AR/A)	50	—	—	—	—
1502	NS	23;5	AR+AG/A	50	—	—	—	—
1508	NS	23,5	AG/A	50	—	—	—	—
1605	NS	23,5	AG/A	65[5]	—	—	N—550	50
1619	S	23,5	AR/A	72[5]	IA	10,0	N—220	52
1620	NS	23,5	AR/A	65[5]	—	—	N—330	50
1712	S	23,5	AR+AG/A	50	IA	37,5	—	—
1779	NS	23,5	AR/A	37	N	37,5	—	—
1805	NS	23,5	AR/A	62[5]	N	37,5	N—330	75
1808	S	23,5	AR/A	58[5]	IA	47,5	N—330	76
1824	S	23,5	AR/A	58[5]	IA	62,5	N—220	82,5
1843	NS	23,5	AR/A	80[5]	N	15,0	N—074	100

[1] S — pătează; NS — nu pătează; [2] Ar — săpunuri de acizi rezinici; AG — săpunuri de acizi grași; [3] A — acid; [4] IA — înalt aromatic; N — naftenic; [5] viscozitate determinată de compoziția standard.

şarjelor minerale se utilizează 3—7 p răşini cumaron-indenice sau alţi agenţi de prelucrare. Pentru a împiedica adsorbirea agenţilor din grupa de vulcanizare pe suprafaţa şarjelor minerale (mai ales a celor foarte active), ceea ce ar conduce la o vulcanizare mai lentă şi la un grad final de reticulare mai redus, în afara activatorilor uzuali ai vulcanizării (ZnO şi acizi graşi) se introduc agenţi speciali care se adsorb selectiv pe suprafaţa şarjei (glicerină, etilenglicol, polietilenglicol, trietanolamină, difenilguanidină). Efectul ranforsant este augmentat (mai ales în cazul silicei active) prin tratamentul termic (la cca 150°C) pe valţ sau în malaxor a compoziţiei conţinînd **c.b.s.** şi şarja. Plastifianţii cei mai utilizaţi sînt uleiurile înalt şi mediu aromatice care ajută la dispersarea şarjelor, fără a afecta defavorabil indicatorii fizico-mecanici ai vulcanizatelor. Adeziunea semifabricatelor (care este în cazul compoziţiilor pe bază de **c.b.s.** mai redusă decît în cazul cauciucului natural) poate fi ameliorată utilizînd răşini cumaron-indenice sau fenol-formaldehidice special sintetizate în acest scop. Comportarea bună la temperaturi scăzute este favorizată de introducerea unor plastifianţi polari, cum sînt dioctilftalatul, dibutilsebacatul etc. Prelucrabilitatea poate fi îmbunătăţită concomitent cu creşterea rigidităţii compoziţiei nevulcanizate şi păstrarea mai bună a formei şi aspectului semifabricatelor prin introducerea de factisuri sau răşini de petrol (Rubrax) în compoziţiile pe bază de **c.b.s.** Datorită sensibilităţii zonelor de polibutadienă la distrucţie termooxidantă şi ozonantă, este necesar să se introducă antidegradanţi în compoziţii (în afara stabilizatorilor introduşi la sfîrşitul procesului de sinteză); antioxidanţii uzuali (1—2 p) pentru vulcanizate negre sînt amine aromatice secundare, iar pentru produse albe şi colorate — compuşii fenolici cu împiedicare sterică; antiozonanţii cei mai eficienţi sînt derivaţii de *p*-fenilendiamină, asociaţi de obicei şi cu agenţi de protecţie fizică (ceruri protectoare) (0,8—2 p antiozonant chimic + + 2—3 p agent fizic). Sistemele de vulcanizare utilizate în cele mai multe cazuri sînt cu sulf (1,5 — 2 p) şi acceleratori. Pentru obţinerea unor vulcanizate cu comportare bună la îmbătrînire, sulful se înlocuieşte parţial sau total cu donori de sulf; vulcanizatele cu peroxizi au, de asemenea, termostabilitate superioară. În sistemele de vulcanizare cu sulf, **c.b.s.** necesită proporţii de acceleratori mai mari decît cauciucul natural; acceleratorii cei mai utilizaţi sînt benztiazilsulfenamidele, singure (1 — 1,5 p) sau asociate cu mercaptobenztiazol, mercaptobenztiazoldisulfură, difenilguanidină sau tetrametiltiuramdisulfură (de exemplu 1 p ciclohexilbenztiazilsulfenamidă + 0,1 p tetrametiltiuramdisulfură). Compoziţiile pe bază de **c.b.s.** cu astfel de grupe de vulcanizare prezintă siguranţă suficientă în prelucrare, totuşi timpul de prevulcanizare mai poate fi mărit prin introducerea unui retarder corespunzător. Influenţa densităţii de reticulare asupra principalelor proprietăţi fizice este prezentată schematic în figura 2. În vulcanizatele pe bază de **c.b.s.**, la acelaşi raport sulf/accelerator, se formează o proporţie mai mare de legături sulfurate scurte decît în cauciucul natural; scăderea în continuare a raportului sulf/accelerator poate contribui la îmbunătăţirea comportării la degradare termooxidantă, fără a afecta sensibil proprietăţile dinamice. Compoziţiile se realizează pe valţ sau în malaxor, fiind preferat ultimul. Un nivel calitativ ridicat se obţine prin executarea compoziţiilor în două etape: executarea unui intermediar conţinînd **c.b.s.**, şarja (şarjele) şi plastifiantul (plastifianţii), activatorii vulcanizării şi grupa de protecţie, în malaxor (turaţia 40—60 rot/min, durata 2—3min) la care, în a doua etapă, tot în malaxor (30—40 rot/min, durata 1 — 2 min), sau pe valţ, se adaugă grupa de vulcanizare. Calandrarea compoziţiilor **c.b.s.** se realizează fără dificultăţi, stabilind regimul de temperatură al rolelor cu cîteva grade mai jos decît în cazul compoziţiilor de cauciuc natural. Extruderea se poate, de asemenea, realiza fără impedimente, dar cu un debit mai redus decît în cazul compoziţiilor de cauciuc natural; contracţia profilatelor este, de obicei, mai mare, dar poate fi corectată prin stabilirea corespunzătoare a recepturii (în special prin tipul şi proporţia şarjei). Temperatura de vulcanizare se stabileşte în domeniul 145—180°C atunci cînd se utilizează sulf şi acceleratori şi 170—210°C la vulcanizarea cu perozixi. **C.b.s.** poate fi vulcanizat şi cu radiaţii de înaltă energie.

Proprietăţi şi utilizări ale **c.b.s.** *vulcanizat.* Compoziţiile cu şarje active, pe bază de **c.b.s** polimerizat „la rece", prezintă indicatori de rezistenţă ai vulcanizatelor superiori tipurilor polimerizate „la cald". Tipurile de **c.b.s.** extinse cu ulei, în comparaţie cu tipurile neextinse (cu acelaşi conţinut de stiren

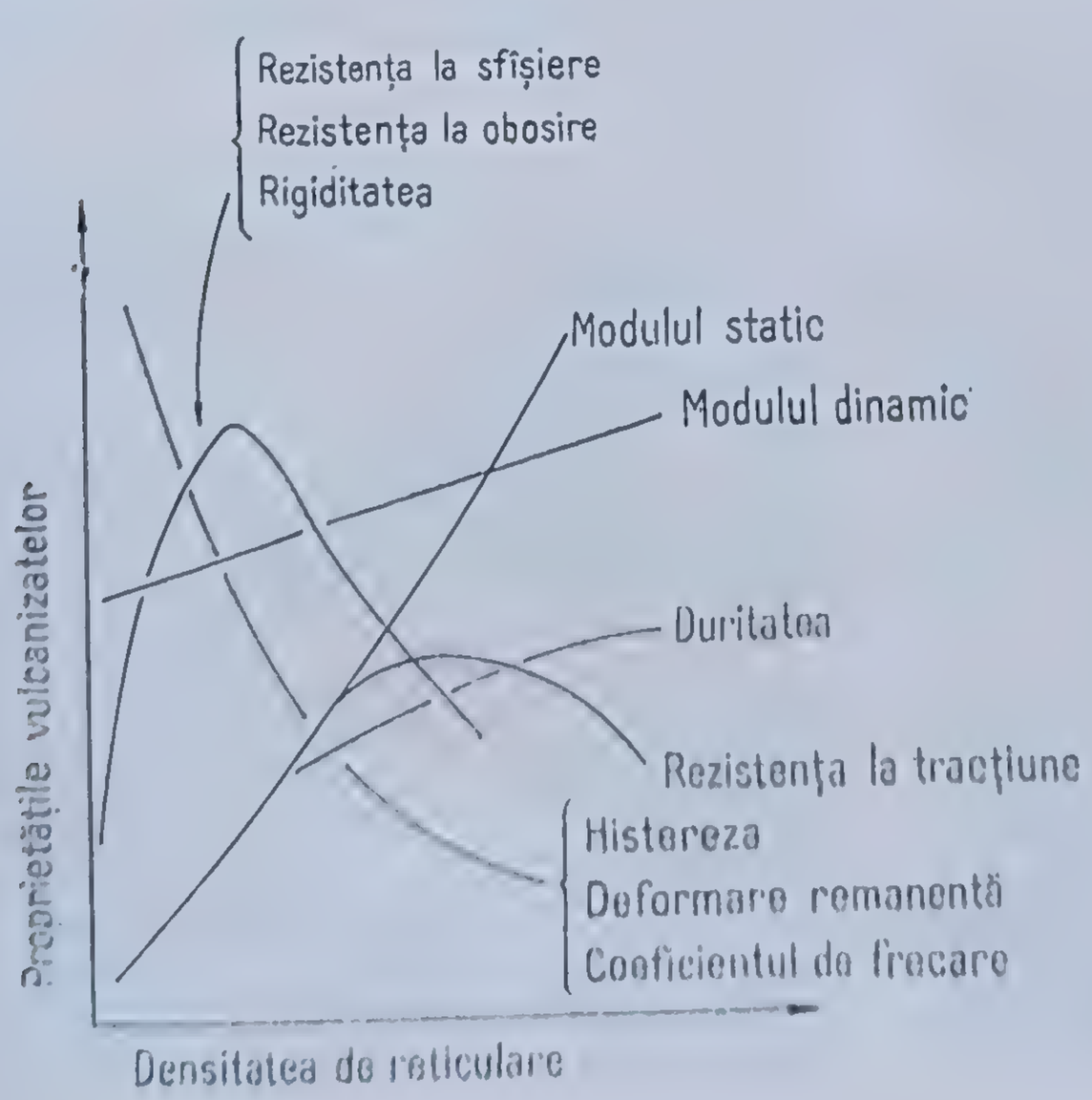


Fig. 2. Dependenţa proprietăţilor fizice ale cauciucului butadien-stirenic vulcanizat de densitatea de reticulare.

și polimerizate tot „la rece") au proprietăți de rezistență la tracțiune, la sfîșiere, la abraziune etc., mai scăzute (tabelul 4). Anumiți indicatori, cum sînt rezistența la tracțiune, rezistența la sfîșiere, comportarea la temperatură scăzută depind de conținutul de stiren legat, dar pentru c.b.s. polimerizat în

Tabelul 4

Principalele proprietăți fizico-mecanice ale unor cauciucuri butadien-stirenice polimerizate în emulsie, „la rece"

Caracteristici	Tip 1500 (neextins)	Tip 1712 (extins cu 37,5p ulei înalt aromatic
Modulul la 300% alungire, MPa	16	13
Rezistența la tracțiune, MPa	26	20
Alungirea relativă la rupere, %	450	430
Rezistența la sfîșiere, $N \cdot mm^{-1}$	50	35
Elasticitatea la ricoșare, %		
la 20°C	42	34
la 100°C	54	53
Duritatea Shore A	68	65
Temperatura de fragilitate, °C	−53	−48
Păstrarea indicatorilor la 100°C, % din indicatorii la 20°C :		
rezistența la tracțiune	35	25
alungirea relativă la rupere	65	50
Păstrarea indicatorilor după degradare termooxidantă 72 ore la 70°C, % din indicatorii inițiali		
rezistența la tracțiune	75	70
alungirea relativă la rupere	55	50

Rețeptura de testare c.b.s. — 100 ; negru de fum HAF — −50 ; oxid de zinc — 3 ; acid steric — 1 ; sulf — 1,75 ; *terț*-butilbenztiazilsulfenamidă — 1 părți masă.

emulsie „la rece" compromisul optim de proprietăți convenabil pentru marea majoritate a domeniilor de utilizare este de 23,5% monomer stirenic legat ; pentru tipurile polimerizate în soluție optimul este considerat în domeniul 18—25% monomer stirenic legat. În comparație cu compozițiile șarjate pe bază de cauciuc natural, compozițiile șarjate pe bază de c.b.s. au proprietăți inferioare de elasticitate, rezistență la sfîșiere, dezvoltare de căldură la comprimări repetate, rezistență la flexiuni repetate, dar sînt superioare în ceea ce privește rezistența la abraziune, la îmbătrînire naturală și artificială. Vulcanizatele pe bază de c.b.s. obținut prin polimerizare în soluție se caracterizează prin elasticitate superioară, dezvoltare de căldură mai redusă, comportare mai bună la temperatură scăzută și la abraziune decît tipurile echivalente sintetizate în emulsie (tabelul 5). Vulcanizatele c.b.s. au rezistență satisfăcătoare la acizi și baze, alcooli, cetone, eteri, dar se gonflează în hidrocarburi (alifatice și aromatice), tetraclorură de carbon, uleiuri minerale și carburanți, grăsimi vegetale și animale. Din punctul de vedere al absorbției de apă și al permeabilității la gaze, vulcanizatele c.b.s sînt practic comparabile cu cele pe bază de cauciuc natural. De asemenea, sînt comparabile cu cele pe bază de cauciuc natural. De asemenea, sînt comparabili indicatorii dielectrici. Aceste proprietăți asociate cu materiile prime relativ accesibile, cu tehnologia deja larg cunoscută și prețul accesibil, deschid posibilități largi de utilizare, pentru c.b.s. revenindu-i ponderea cea mai mare în producția mondială de cauciucuri sintetice. Principalul consumator este industria de anvelope (cca 60% pe plan mondial) ; con-

Tabelul 5

Compararea proprietăților cauciucurilor sau cauciucului butadien-stirenic polimerizate în emulsie „la rece" și polimerizate în soluție

Proprietăți	Cauciuc polimerizat în emulsie cu 23,5% stiren legat	Cauciuc polimerizat în soluție cu stiren legat	
		18%	25%
Modulul la 300% alungire, MPa	13,5	11	11
Rezistența la tracțiune, MPa	27	26,5	29,5
Alungirea relativă la rupere, %	600	600	650
Rezistența la sfîșiere, $N \cdot mm^{-1}$	67	60	65
Elasticitatea de ricoșare, %	37	50	47
Duritatea Shore A	67	64	67
Rezistența la abraziune $mm^3 \cdot kJ^{-1}$	90	55	65
Dezvoltarea de căldură la comprimări repetate (Goodrich), °C	90	76	82

comitent se utilizează cantități importante în fabricarea benzilor transportoare, furtunurilor, diverselor articole tehnice de cauciuc, a încălțămintei și altor produse de consum. Sorturi adecvate de c.b.s. (cu absorbție redusă de apă) sînt larg utilizate în izolarea cablurilor electrice. Consumul de c.b.s., în valori absolute, este în creștere, dar nu și în valori relative datorită, în principal, tendinței predominante de trecere a producției de anvelope la construcția radială și cu cord metalic ; pentru a putea extinde utilizarea c.b.s. în acest domeniu se urmărește să se dezvolte tipuri prereticulate cu legături intercatenare labile care să posede coeziune ridicată. Deși se recunoaște că c.b.s. polimerizat în soluție este sau poate fi superior c.b.s. polimerizat în emulsie, circumstanțele economice nu favorizează o asemenea schimbare. În perspectivă trebuie avut în vedere și faptul că toate c.b.s. industriale conțin cantități decelabile de stiren liber, care ar putea să nu mai fie acceptabile în cadrul creșterii exigenței legislației de protecție a muncii, ceea ce ar favoriza dezvoltarea contraproduselor fără stiren.

Sin. : *Cauciuc divinil-stirenic*

Bibl. : Breuers, W., Luttrop, H., *Buna. Herstellung, Prüfung . Eigenschaften*, Verlag Technik, Berlin, 1954, traducere în l. română, IDT, București 1957 ; Whitby G. S. (ed.), *Synthetic Rubber*, Wiley, New York, 1954 ; Penn, W. S., *Synthetic Rubber Technology*, vol. I, MacLaren, London, 1960 ; Litvin, O. B., *Osnovi tehnologhii sinteza kauciukov*, ediția a 3-a, Himiia, Moskva, 1972 ; Guseva, V. L., Kantor, F. S., *Proizvodstvo, svoistva i primenenie saje- i sajemaslonapolnenth kauciukov emulsionnoi i rastvornoi polemerizații*, ȚNIITEneftehim, Moskva, 1973 ; Volintiru, T., Ivan, G., *Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor*, Ed. Tehnică, București, 1974 ; Duck, E. W., Locke, J. M., *Polydienes by Anionic Catalysis*, cap. 4, în *The Stereo Rubbers*, W. M. Saltman (ed.), Wiley, New York, 1977 ; Kovtunenko, L. V., Moiseev, V. V., Kaskina, N. K., Nesterova, S. I., *Sovromennoe sostoianie i perspektivi razvitiia proizvodstva rastvornih butadien-stirolnih kauciukov*, ȚNIITEneftehim, Moskva, 1980 ; Brydson, J. A., *Styrene-Butadiene Rubber*, cap. 2, în *Developments in Rubber Tehnology*. 2. *Synthetic Rubbers*, A. Whelan și K. S. Lee (ed.), Applied Science, London, 1981 ; Kuperman, F. E., Kantor, F. S., Masagutova, L. V., Sapronov, V. A., *Svoistva i primenenie butadien-stirolnih kauciukov v șinnoi promîșlennosti*, ȚNIITEneftehim, Moskva, 1982 ; Radcenko, I. I., Beresnev, V. N., Rabinerzon, M. A. *Emulsionnie butadien-stirolnie i butadien-a-metilstirolnie kauciuki*, cap. 11, în *Sinteticeskii kauciuk*, I. V. Garmonov (redactor), ediția a 2-a, Himiia, Leningrad, 1983 ;

Şatalov, V. P., Kovtunenko, L. V., Rozinoer, Ia. M., Kovalev, N. F., Holodniţkaia, G. V., *Rastvornie butadien-stirolnie kauciuki*, cap. 12, în *Sinteticeski kauciuk*, I. V. Garmonov (redactor), ediţia a 2-a, Himiia, Leningrad, 1983.

CAUCIUC BUTIL-ACRILIC v. CAUCIUCURI ACRILICE

CAUCIUC BUTILIC, copolimeri ai izobutenei cu 0,5–5% mol. izopren.

Structură şi proprietăţi. C.b. industriale sînt polimeri cu masa mol. $(3 \ldots 7) \cdot 10^5$, avînd 0,5–5% mol. izopren aproape integral adiţionat în poziţiile 1, 4. C.b. sînt materiale amorfe pe un domeniu larg de temperaturi; cristalizarea apare la întinderi peste 500%. Principalele proprietăţi fizice sînt prezentate în tabelul 1. C.b. se remarcă prin proprietăţi electrice superioare; se dizolvă în hidrocarburi (mai uşor în hidrocarburi alifatice) şi este insolubil în alcooli, cetone, eteri, esteri; permeabilitatea la gaze este mai redusă decît a tuturor celorlalţi elastomeri (cu excepţia cauciucurilor polisulfurate), ceea ce se explică prin densitatea mare de împachetare a macromoleculelor avînd structură liniară şi substituenţi (metil) de volum mic. În condiţii de distrucţie termooxidantă, ozonată, la acţiunea factorilor atmosferici, c.b. prezintă rezistenţă superioară, comparativ cu cauciucul natural, izoprenic sintetic, butadienic, butadien-stirenic, butadien-nitrilic. C.b. se caracterizează prin rezistenţă redusă la acţiunea radiaţiei şi a radiaţiei de înaltă energie; sub acţiunea peroxizilor sau la halogenare în condiţii energetice se produce reducerea drastică a masei moleculare. Prin halogenare parţială, în condiţii blînde (cca 20°C), se obţine *cauciucul butilic halogenat*. C.b. rezistă bine la acţiunea apei şi aburului, a acizilor, a unor uleiuri vegetale şi a lubrefianţilor pe bază de eteri şi esteri. C.b. este destul de stabil la depozitare dar, în special pentru sorturile cu nesaturare mai mare, în c.b. industriale se introduc stabilizatori (antioxidanţi cu structură de amine aromatice secundare, fenoli împiedicaţi steric etc.).

Tabelul 1

Principalele proprietăţi fizice ale cauciucului butilic

Proprietăţi	
Masa specifică, $g \cdot cm^{-3}$	0,92
Indicele de refracţie n_D^{25}	1,5078–1,5080
Temperatura de vitrifiere, °C	cca −69
Densitatea energiei coezive, $J \cdot cm^{-3}$	271
Capacitatea calorică, $kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	1,94
Coeficientul de termoconductibilitate, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	0,091
Coeficientul de permeabilitate $\times 10^{18}$, $m^2(s \cdot N/m^2)^{-1}$	
H_2	54,3
O_2	9,8
N_2	2,4
Permitivitatea dielectrică la $1/50 \cdot 10^3/1 \cdot 10^6$ kHz	2,3/2,2/2,1
Tangenta unghiului de pierderi în dielectric la 1 kHz pînă la 1 GHz	$3 \cdot 10^{-4}$–$9 \cdot 10^{-4}$

Obţinere. C.b. se obţine prin copolimerizarea cationică a izobutenei cu izoprenul în solvent clorurat (CH_3Cl, C_2H_5Cl), cu catalizator $AlCl_3$ la temperatură joasă (cca −100°C). Pentru monomeri şi solvent se impune o puritate deosebită; urmele de compuşi oxigenaţi întrerup lanţul cinetic, conducînd la polimeri cu masă moleculară mică. După schema tehnologică principială (fig. 1), amestecul de monomeri în solvent din rezervorul *1* şi soluţia de catalizator în acelaşi solvent din vasul de dizolvare *2*, răcite prealabil la −95°C în răcitoarele *3*, se introduc continuu pe la partea inferioară a reactorului *4* de polimerizare (a cărui temperatură de regim de cca −100°C se menţine prin răcire cu etilenă lichidă), din care iese continuu soluţia conţinînd 8–12% polimer, 10–15% monomeri pentru a intra în degazatorul cu apă *5*, în care se menţine constant un volum de apă cu temperatura de cca 70°C, pentru ca prin încălzire să se îndepărteze cea mai mare parte din solvent şi monomerul nereacţionat. Suspensia de polimer în apă trece în degazatorul cu vid *6* pentru îndepărtarea resturilor de monomer şi solvent. Pentru prevenirea lipirii şi aglomerării particulelor de c.b., în degazator se introduce un antiaglomerant (de exemplu stearat de zinc, 2% faţă de cauciuc) şi, după caz, stabilizatorul. Suspensia apoasă de c.b. este trimisă la filtrare *7*, după care granulele umede intră în storcătorul cu melc *8*, pentru îndepărtarea celei mai mari părţi din apa reţinută, uscarea făcîndu-se în faza următoare tot în maşina cu melc *9*, granulele uscate se răcesc pe un răcitor cu bandă *10*, de unde trec în agregatul de presare şi ambalare.

Tipuri şi mărci: BK (U.R.S.S.), Total Butyle (Franţa), Enjay Butyl, Esso Butyl, Bucar (S.U.A.), diferenţiindu-se după gradul de nesaturare şi viscozitate.

Compoziţie. Compoziţiile de c.b. se execută şi se prelucrează pe utilajele obişnuite din întreprinderile prelucrătoare de cauciuc. C.b. este miscibil la scară macroscopică cu polietena, poliizobutena, copolimeri ai izobutenei cu stirenul, copolimeri etilen-propilenici şi etilen-propilen-dienici. Din cauza vitezei relativ reduse de vulcanizare, c.b. nu se utilizează în amestec cu cauciucuri înalt nesaturate şi este important ca, la executarea compoziţiilor de c.b, să se prevină impurificarea cu astfel de cauciucuri. C.b. se pot alege de viscozitate convenabilă, astfel încît să nu necesite masticare; dacă totuşi este nevoie, se poate realiza în malaxor la cca 140°C, cu peptizanţi (xililmercaptan, pentaclorotiofenol etc.). Negrul de fum, în special sorturile ranforsante (ISAF, HAF, FEF) măresc modulul, rezistenţa la sfîşiere, duritatea, rezistenţa la temperatură, termorezistenţa şi rezistenţa la abraziune a c.b. vulcanizate. Şarjele minerale utilizate sînt silice activă, silicaţi, TiO_2, ZnO, carbonaţi; silicea activă asigură creşteri mai importante ale modulului, rezistenţei la tracţiune şi la sfîşiere. Prelucrarea termică a compoziţiilor şarjate în malaxor la temperatură ridicată (200°C; 130...170°C dacă se utilizează promotori de ranforsare cum ar fi *N*, 4-dinitrozo-*N*-metilanilină, *N*(2-metil-2-nitropropil)-4-nitrozoanilină), asigură o dispersare şi o interacţiune mai bună a şarjelor în matricea de elastomer, ceea ce ameliorează proprietăţile tehnologice ale compoziţiilor şi proprietăţile fizice (modul, rezistenţă la tracţiune şi abraziune, elasticitate, indicatori dielectrici) ale vulcanizatelor. În scop de plastifiere se utilizează compuşi saturaţi, pentru a nu interfera în vulcanizare: uleiuri parafinice, vaselină, oligoetilene. Acidul stearic şi stearatul de zinc se introduc şi cu scopul de a preveni lipirea de suprafeţele de lucru ale utilajelor, iar răşinile cumaron-indenice şi alchilfenol-formaldehidice — pentru a mări adeziunea compoziţiilor nevulcanizate. Factisurile contribuie la uşurarea profilării şi asigură semifabricatelor o suprafaţă lucioasă. Datorită rezistenţei intrinseci la degradare termooxidantă şi ozonantă, precum şi datorită stabilizatorului introdus la sinteză, în multe aplicaţii ale compoziţiilor nu este necesar să se introducă agenţi de protecţie; pentru condiţii deosebit de severe de exploatare se pot introduce agenţi de protecţie antioxidantă, antiozonantă, contra degradării fotochimice (amine aromatice secundare, fenoli împiedecaţi steric etc.), care se pot asocia şi cu agenţi de protecţie fizică (ceruri protectoare). Vulcanizarea c.b. se realizează cu sulf (sau donori de sulf) şi acceleratori, cu dinitrozoderivaţi sau cu răşini alchilfenolformaldehidice; în reacţiile de vulcanizare sînt implicate dublele legături (sau grupele din poziţia α faţă de acestea) şi concentraţia lor redusă face ca procesul de vulcanizare să decurgă cu viteză mică. La vulcanizarea cu sulf (1 – 2 p – părţi masă) se folosesc ultraacceleratori (0,6–2 p) din clasa tiuramilor, ditiocarbamaţilor, eventual asociaţi cu 0,6–2 p tiazoli, guanidine, aldehidamine; acceleratorul cel mai eficient este dietilditiocarbamatul de telur. În calitate de activator al vulcanizării se utilizează ZnO. Temperaturile

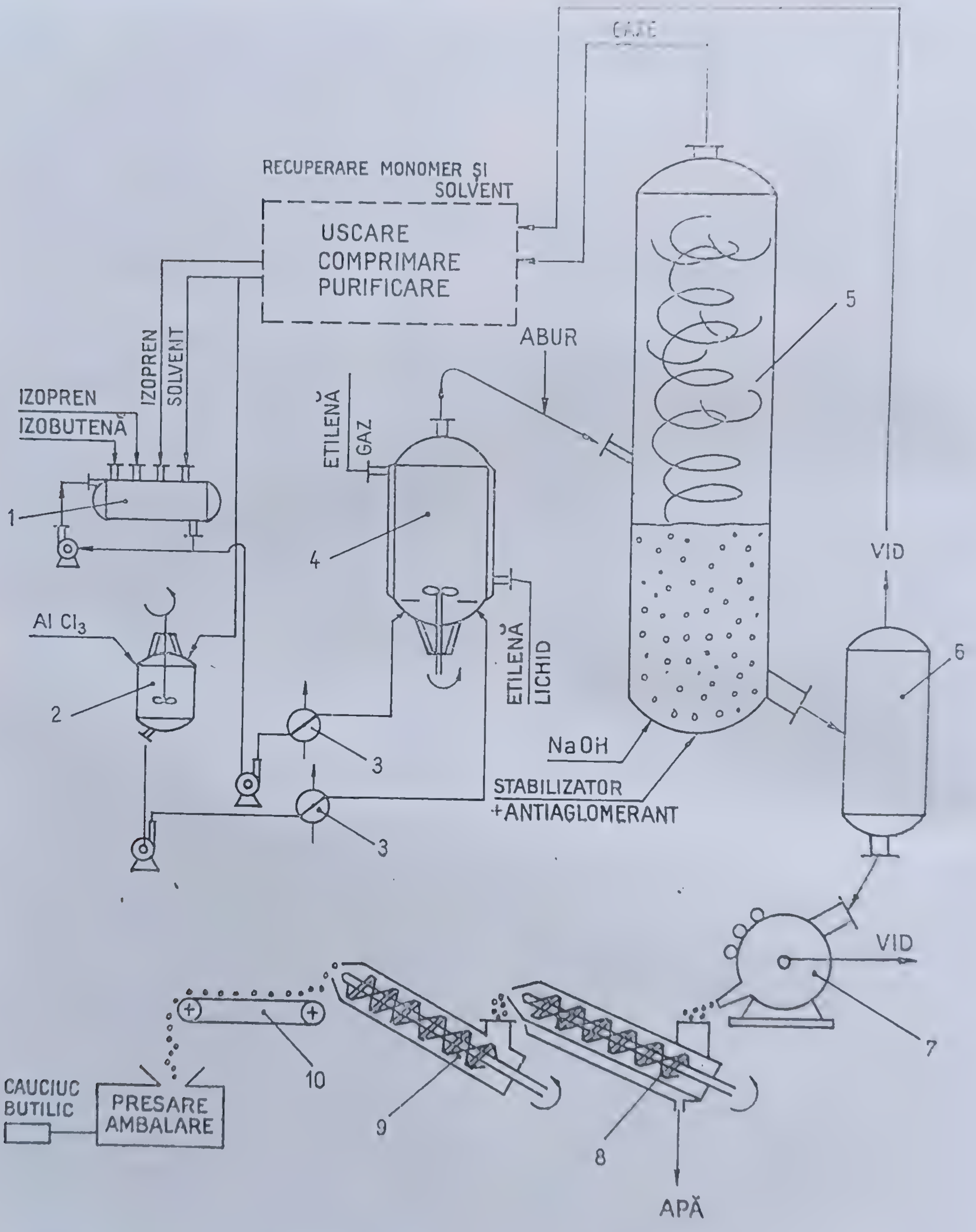
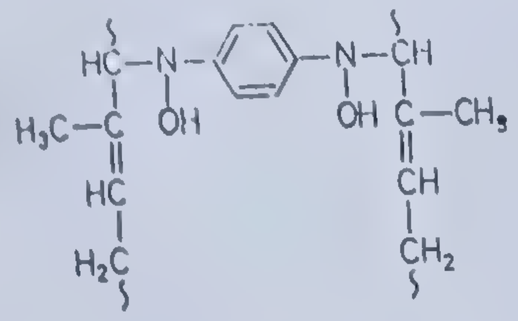
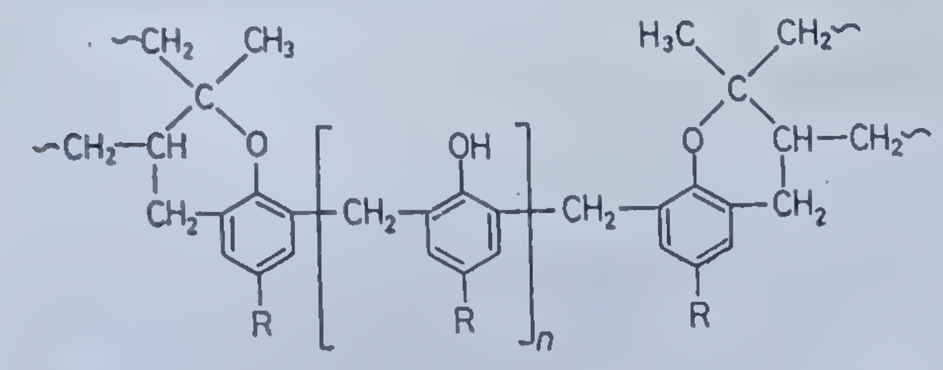


Fig. 1. Schema tehnologică pentru fabricarea cauciucului butilic:
1 — rezervor pentru amestecul de polimerizare; *2* — vas pentru dizolvarea catalizatorului; *3* — răcitoare; *4* — reactor de polimerizare; *5* — degazator cu apă; *6* — degazator sub vid; *7* — filtru cu vid; *8* — storeător cu mele; *9* — uscător cu mele; *10* — răcitor cu bandă.

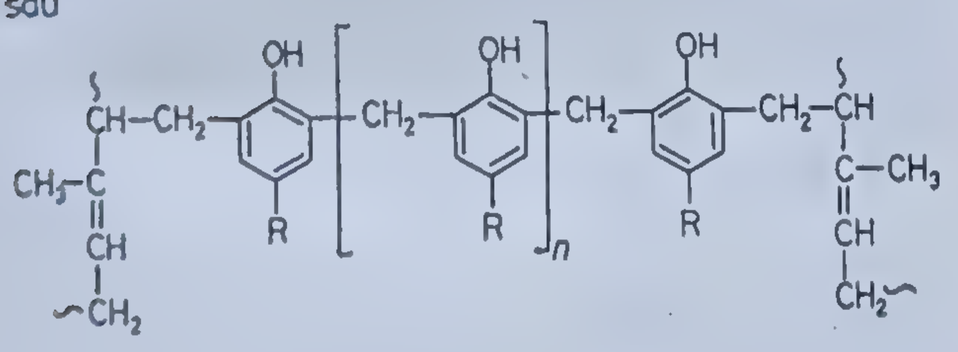
de vulcanizare sînt în domeniul 140—200°C, coeficientul de temperatură fiind 1,70. Depăşirea acestui domeniu de temperatură conduce la fenomene de reversie pentru a căror prevenire se introduc în compoziţii PbO_2, CaO, MnO_2. Înlocuirea (parţială) a sulfului cu un donor de sulf (de ex. ditiodimorfolina) permite obţinerea unor vulcanizate cu deformare remanentă mai mică şi termostabilitate mai bună. Dinitrozoderivaţii aromatici (mai ales *orto*- şi *para*-) reacţionează uşor cu **c.b.** chiar la temperatura camerei. Industrial se utilizează *p*-chinondioxima sau benzoatul ei (1,5—6 p), asociată cu o substanţă cu rol oxidant (5—10 p PbO_2, Pb_3O_4 sau 4 p dibenztiazolildisulfură), care generează *in situ* *p*-dinitrozobenzen, ce realizează legături intermoleculare cu structura:



Aceste vulcanizate se caracterizează prin termostabilitate superioară (legăturile C—N sînt mai rezistente decît C—S şi S—S), rezistenţă la agenţi atmosferici şi proprietăţi dielectrice bune. Vulcanizarea cu răşini alchilfenol-formaldehidice este cea mai lentă, depinzînd de nesaturarea **c.b.** şi de conţinutul de grupe metilol al răşinii (sub 3 % nu vulcanizează; obişnuit — 8—11 %). Halogenurile de Sn(II), Zn, Fe(II), Pb(II) activează vulcanizarea **c.b.** cu răşini; în practică, cel mai frecvent se utilizează cuplul ZnO cu un donor organic de halogen (policloropren, polietilenă clorosulfonată, **c.b.** halogenat, parafină clorurată). Înlocuirea (parţială) a grupelor metilol din răşină cu grupe halogenmetil măreşte activitatea acesteia. Punţile intercatenare ce rezultă prin vulcanizarea **c.b.** cu răşini pot avea structura:



sau



unde $n = 1 \ldots 6$. Vulcanizarea cu răşini se realizează peste 170°C şi legăturile C—C, C—O—C formate asigură o termostabilitate superioară, rezistenţă bună la abur şi apă supraîncălzită, dar prezintă o deformare remanentă mare. Compoziţiile pe bază de **c.b.** se pot executa pe valţ sau în malaxor, dar se recomandă realizarea în două etape: în prima etapă, în malaxor la temperatură ridicată, se amestecă elastomerul cu şarja, plastifiantul şi alte componente, practicînd o încărcare a malaxorului cu cca 10 % mai mare decît în cazul cauciucurilor de uz general, iar în a doua etapă, pe valţ răcit, se introduc în amestec agentul de vulcanizare şi acceleratorul. Realizarea foilor şi gumarea textilelor pe calandru se face reglînd rola superioară la 90—120°C, rola medie la 90—110°C iar rola inferioară la 80—100°C. Extruderea compoziţiilor (şarjate) de **c.b.** se face cu următorul regim termic: cca 70°C în zona de alimentare, 110—120°C în zona de dozare, 120—130°C în filieră.

Proprietăţi şi utilizări ale **c.b.** *vulcanizat.* Proprietăţile **c.b.** vulcanizat depind în mare măsură de caracteristicile iniţiale (viscozitate, nesaturare) ale polimerului şi produsele industriale acoperă domeniul util (fig. 2). Principalele proprietăţi

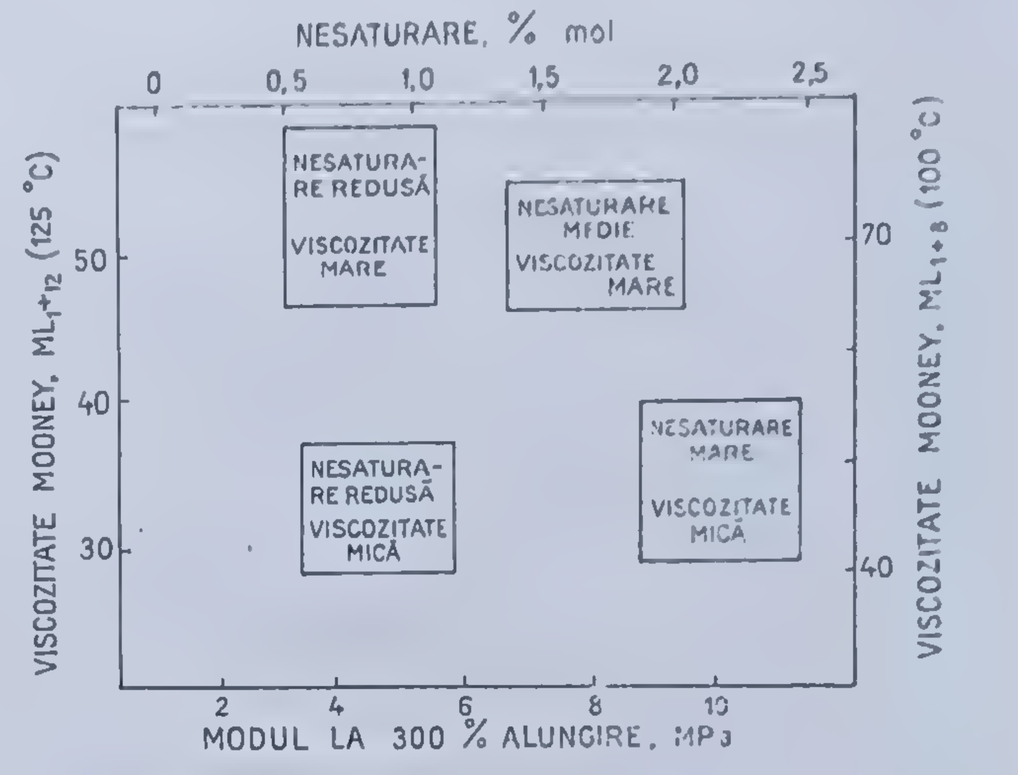


Fig. 2. Domeniile de caracteristici ale **c.b.** produs industrial

fizice sînt exemplificate în tabelul 2, pentru o compoziţie neşarjată şi pentru una şarjată. Vulcanizatele pe bază de **c.b.** se disting printr-o absorbţie de apă mai redusă decît a celorlalte cauciucuri şi prin impermeabilitate la gaze (şi la

Tabelul 2

Principalele proprietăţi fizice ale compoziţiilor vulcanizate de cauciuc butilic

Proprietăţi	Compoziţii pe bază de cauciuc cu nesaturare 1,6 % şi viscozitate Mooney ML_{1+8} (100°C) = 75	
	compoziţie neşarjată [1]	compoziţie şarjată [2]
Modulul la 500 % alungire, MPa	1,2	11
Rezistenţa la tracţiune, MPa	23,5	23,5
Alungirea relativă la rupere, %	950	850
Deformarea remanentă, %	15	50
Rezistenţa la sfîşiere, N/mm	9	85
Duritatea Shore A	31	65
Elasticitatea la ricoşare, %		
la 20°C	—	10
la 100°C	—	40
Temperatura limită de nefragilitate, °C	—55	—48
Coeficientul de rezistenţă la temperatură, la 100°C	—	0,6
Coeficientul de termostabilitate, după menţinere 72 h la 130°C pentru rezistenţa la tracţiune	—	0,7
pentru alungirea relativă la rupere	—	0,7
Deformarea remanentă la compresie, după 24 h la 130°C, %	—	90

[1] cauciuc butilic — 100; ZnO — 5; acid stearic — 2; tetrametiltiuram — 1; sulf — 2;

[2] cauciuc butilic — 100; negru de fum MPC — 50; ZnO — 5; acid stearic — 3; mercaptobenztiazol — 0,65; tetrametiltiuram — 1,5; sulf — 2;

aer) prin care depăşesc majoritatea elastomerilor (fig. 3). Elasticitatea este mai redusă şi creşte cu creşterea temperaturii; deformarea remanentă este relativ mare. Rezistenţa la agenţii atmosferici şi la diverşi agenţi chimici (tabelul 3)

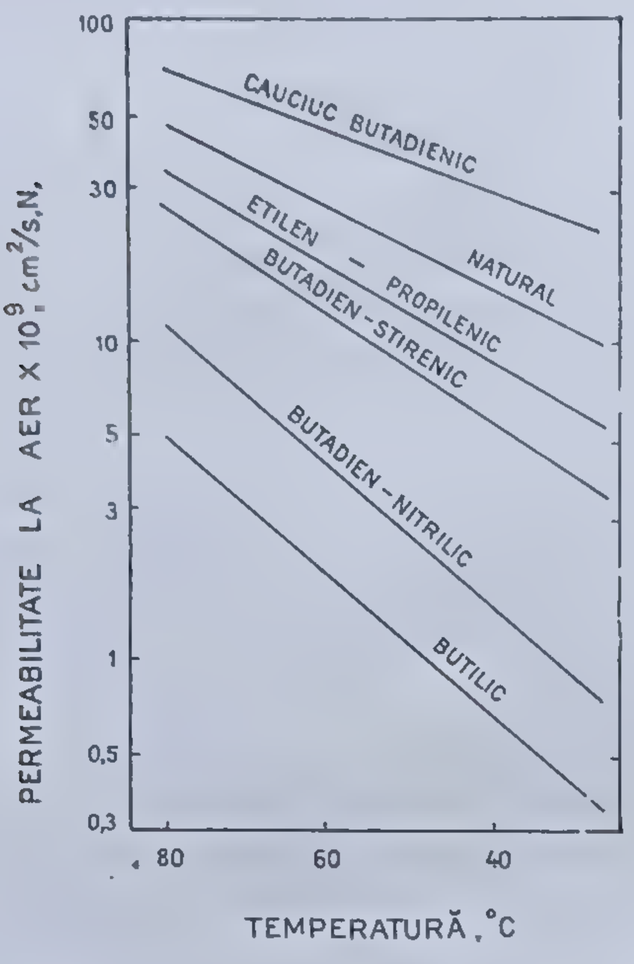


Fig. 3. Permeabilitatea la aer a unor cauciucuri vulcanizate (conţinînd 50 p negru de fum SRF, fără plastifiant).

Tabelul 3

Stabilitatea cauciucului butilic vulcanizat[1] în diferite medii agresive

Mediul	Temperatura °C	Comportarea [2]
Apă (freatică, marină, supraîncălzită)	125	R
Idem	175	N
H_2O_2 30%	20	R
F_2 (uscat, lichid)	20	R/N
I_2 (în apă)	30	R
HF 15%	70	R
HBr 40%	20	N
H_2S 100%	80	R
Oxizi de azot	100	R/N
Oxizi de sulf	20	R/N
Acetonă, metiletilcetonă	20	R
Fenol	20	R
Benzină, kerosen, mazut	20	N
Ulei de ricin	60	R
Ulei de porumb, de in, de peşte	60	N
Ulei hidraulic	20	R/N

[1] vulcanizare cu sulf şi accelerator
[2] R — stabil timp îndelungat (ani); R/N — stabil pentru contract periodic sau pe timp limitat (cîteva luni); N — nestabil.

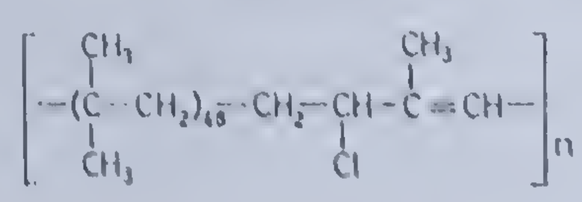
este dintre cele mai bune. Aceste proprietăţi dau posibilitatea unor numeroase aplicaţii, dintre care, după tonajul consumat, pe primul loc se situează fabricarea camerelor de aer pentru pneuri (permeabilitatea la aer este de 10—30 ori mai redusă decît a cauciucului natural); tot industria anvelopelor consumă cantităţi importante pentru fabricarea diafragmelor de vulcanizare. Termostabilitatea şi rezistenţa bună la apă şi abur recomandă **c.b.** pentru fabricarea furtunurilor pentru apă caldă şi abur, a benzilor transportoare termorezistente. Rezistenţa la agenţi chimici permite larga utilizare în compoziţiile de acoperiri anticorosive. De asemenea se utilizează în repere şi produse destinate să vină în contact cu alimentele sau medicamentele. Cantităţi importante se utilizează şi în izolarea cablurilor de tensiune joasă şi înaltă datorită caracteristicilor dielectrice bune, absorbţiei reduse de apă, rezistenţei superioare la ozon şi agenţi atmosferici. Textilele gumate cu **c.b.** au impermeabilitate bună şi găsesc numeroase utilizări.

C.b. *halogenat.* Halogenarea **c.b.** se realizează în soluţie de hidrocarburi alifatice halogenate, la temperatură apropiată de temperatura camerei, cu halogen elementar. **C.b.** clorurat conţine 1,1—1,3% Cl legat, în cea mai mare parte în poziţia α faţă de dubla legătură din unitatea izoprenică (se păstrează cca 75% din nesaturarea iniţială). Vulcanizarea se poate realiza fie pe seama clorului alilic, cu oxid metalic (ZnO) activat cu un produs carboxilic (acid stearic), fie cu sulf şi accelerator; fiind astfel mai uşor vulcanizabil, **c.b.** clorurat se poate utiliza în amestec cu cauciucuri înalt nesaturate. În comparaţie cu **c.b.** vulcanizatele pe bază de **c.b.** clorurat prezintă modul şi rezistenţă la tracţiune mai mari, deformare remanentă mai redusă, concomitent cu impermeabilitate la gaze şi rezistenţă bună la îmbătrînire. La bromurarea **c.b.** are loc atît adiţie la dubla legătură cît şi substituţie în poziţia α, produsele industriale conţinînd 2—3% Br legat. Mobilitatea mai mare a atomului de Br face ca produsul să fie mai puţin stabil la depozitare, mai reactiv în reacţiile de vulcanizare (cu aceleaşi sisteme ca şi la **c.b.** clorurat). **C.b.** bromurat poate fi amestecat cu cauciucuri înalt nesaturate, deoarece are viteză de vulcanizare suficient de mare. Compoziţiile pe bază de **c.b.** halogenat (singur sau asociat cu alte cauciucuri) se utilizează în straturi intermediare, ce asigură adeziunea altor compoziţii pe textile sau metale, în realizarea straturilor de ermetizare ale anvelopelor fără cameră de aer, în fabricarea unor repere pentru industria farmaceutică.

Bibl.: Thomas, R. M., Sparks, W. J., *Butyl Rubber* cap. XXIV în *Synthetic Rubber* de G. S. Whitby (ed.), Wiley, New York, 1954; Güterbock, H., *Polyisobutylen und Isobutylen-Mischpolymerisate*, Gentner, Stuttgart, 1959; Maizels, M. G., Raevski, V. G., *Primenenie butilkauciuka v promîşlennosti rezinotehniceskih izdelii*, Goshimizdat, Moskva, 1959; Penn, W. S., *Synthetic Rubber Technology*, vol. I., p. 101—171, MacLaren, London, 1960; Rooney, H. E., *Polysar Butyl Handbook*, Polysar, Sarnia, 1966; Şcerbakova, N. V., Martînova, E. G., *Sintez butilkauciuka*, ŢNIITEneftehim, Moskva, 1969; Ronkin, G. M., *Svoistva i primenenie butilkauciuka*, ŢNIITEneftehim, Moskva, 1969; Volintiru, T., Ivan, G., *Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor*, p. 139—159, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974; Booth, D. A., Coulson, S. H., Tew, H. J., *Butyl Rubber. Training Manual*, publicaţie Esso Research Center, Diegem, 1976; * * * *Polysar Butyl Handbook*, Polysar, Sarnia, 1977; Prokofiev, Ia. N., Şcerbakova, N. V., Bugrov, V. P., *Butilkauciuk*, cap. 17 în *Sinteticeskii kauciuk*, I. V. Garmonov (redactor) ediţia a 2-a Himia, Leningrad, 1983.

CAUCIUC BUTILIC CLORURAT, ($C_{197}H_{291}Cl$), masă mol. 300 000 — 400 000, material cauciucos cu un conţinut de 1,1—1,3% clor în poziţie alilică şi 1—1,8% mol. (cca 75% din cele iniţiale) legături duble.

Structură. Formula generală a **c.b.c.** este următoarea:



Proprietăți. **C.b.c.** se prezintă ca un material cauciucos, de culoare galben-maronie, sub formă de granule sau baloți aglomerați. Prin clorurarea butilcauciucului se realizează creșterea vitezei de vulcanizare, compatibilitate mai bună cu alți elastomeri, creșterea stabilității termice, micșorarea deformării remanente, creșterea aderiunii la cauciucuri și și metale. Vulcanizarea **c.b.c.** se realizează cu accelératori donori de sulf, cu sisteme chinoide și cu compuși care reacționează cu clorul alilic. Coagenți utilizați : acidul stearic, colofoniul, negrul de fum etc. Pentru evitarea prevulcanizării se adaugă un acceptor pentru acid, de ex. oxid de magneziu. Vulcanizatele de **c.b.c.** se caracterizează prin : rezistență excelentă la HCl, acizi fosforici, NaOH, acizi alifatici inferiori, cetone, glicoli, esteri etc., rezistență bună la uleiuri vegetale și animale, rezistență la flexiuni repetate, capacitate de covulcanizare cu alți elastomeri (cauciuc natural, cauciuc butadien — stirenic etc.).

Obținere. **C.b.c.** se poate obține prin mai multe metode : 1. Clorurarea soluției de butilcauciuc în hidrocarburi (heptan, benzen) sau în hidrocarburi clorurate (cloroform, dicloroetan, clorobenzen, tetraclorură de carbon) la 20—50°C :

$$(C_{197}H_{392})_n + nCl_2 \rightarrow (C_{197}H_{391}Cl)_n + n\,HCl$$

2. Clorurarea unei suspensii apoase sau a latexului de cauciuc butilic în prezența unor inițiatori de tip peroxidic și a unor substanțe de protecție (amine), la 20—80°C.
3. Clorurarea cauciucului butilic solid cu un agent de clorurare ca clorura de sulfuril, acid clorosulfonic etc., la 80—120°C. Industrial, **c.b.c.** se obține prin clorurarea în soluție de tetraclorură de carbon, cu clor gazos, în prezența unui inițiator (mai frecvent azoizobutironitril) și separare ulterioară prin stripare. Fazele procesului sînt : obținerea soluției de cauciuc butilic, clorurarea, neutralizarea și stabilizarea soluției, stripărea și uscarea produsului finit.

Condiții tehnice pentru produsul industrial :

Viscozitate Mooney ML 100°C 4+1	45—55
Densitate, kg/m³	920
Nesaturare, % (mol)	1,4
Conținut de clor, % (gr)	1,2
Volatile, %	0,3
Cenușă, %	0,35

Utilizări. Domeniile de utilizare ale **c.b.c.** sînt determinate de stabilitatea deosebită la ozon și intemperii, permeabilitatea foarte scăzută a gazelor, rezistență mare la temperaturi și încovoiere, histereză mare, proprietăți dielectrice bune. Principalele utilizări sînt : industria anvelopelor (anvelope etanșe fără cameră, părțile laterale ale anvelopelor radiale) și articole tehnice de cauciuc (benzi transportoare, căptușeli pentru recipiente, adezivi etc.).

Bibl.: Oșin, L. A., *Promîșlennîe hlororganiceschie produktî*, Izd. Himiia, 1978 ; Donțov, A. A., Lozovici, G. I., Novițkaia, C. P., *Hlorirovanîe polimerî*, Izd. Himiia Moskva, 1979.

CAUCIUC CARBOXILAT, cauciucuri sintetice ale căror macromolecule conțin grupe carboxil în proporție de 1—5 %(moli/mer). Se produc de asemenea cauciucuri lichide (v. *Cauciucuri lichide*) și latexuri (v. *Latexuri sintetice*) cu grupe carboxil.

Structură și proprietăți. **C.c.** sînt copolimeri statistici ai butadienei sau izoprenului cu acizi carboxilici nesaturați (cel mai frecvent — acid metacrilic) care conțin în unele cazuri și un al treilea comonomer (stiren- sau α-metilstiren, acrilonitril etc.) ; proporția și structura unităților cu duble legături este aceeași ca și în polimerii respectivi necarboxilați. **C.c.** sînt amorfe, necristalizabile, iar temperatura de vitrifiere crește cu creșterea conținutului de comonomer polar. Grupele carboxil pot reacționa cu oxizi și hidroxizi ai metalelor divalente, polioli, poliamine, epoxizi, izocianați, rășini fenol-formaldehidice. Avînd catena principală nesaturată, **c.c.** sînt sensibile la diferiți agenți degradanți, dar rezistă mai bine la degradarea termooxidantă și la radiația luminoasă decît copolimerii corespunzători fără grupe carboxil.

Obținere. Principala metodă de sinteză este copolimerizarea în emulsie, la temperatură scăzută (5—10°C), folosind ca emulgator un amestec de acid monosulfonic al dibutilnaftalinei cu săruri minerale (NaCl, Na_2SO_4) sau alchilsulfonat de sodiu (C_{12}—C_{18}), cu sistem de inițiere redox (de ex. hidroperoxid de izopropilbenzen, acid dioximaleic în prezența ionilor Fe^{2+}). Participarea acidului metacrilic la copolimerizare impune unele particularități : copolimerizarea se face în mediu acid (*p*H 3—4) pentru a asigura concentrația necesară cu acid metacrilic în faza neapoasă ; acidul metacrilic se introduce treptat în sistem pentru a asigura formarea unui copolimer cu conținut uniform de grupe carboxil (avînd constanta de copolimerizare mai mare decît butadiena sau izoprenul, acidul metacrilic are tendința să copolimerizare în proporție preponderentă la început) ; reacția se întrerupe la o conversie relativ joasă (pînă la 55 %), introducînd un stoper obișnuit (de ex. tetrametiltiuramdisulfură), cu aducerea prealabilă a *p*H-ului la neutru. Iar coagularea se face în mediu acid (acidulare cu acid acetic la *p*H 2—4, coagulare cu $CaCl_2$). Instalațiile de polimerizare, coagulare, demonomerizare, uscare sînt principial asemănătoare cu instalațiile utilizate la obținerea altor cauciucuri prin polimerizare în emulsie (de ex. *Cauciuc buladien-nitrilic*).

Tipuri și mărci : butadienic carboxilat, SKD-1 (U.R.S.S.), butadien-stirenic carboxilat, SKS-30-1 (U.R.S.S.), butadien-nitrilic carboxilat, Hycar 1042 și 1072 (S.U.A.).

Compoziții. Șarjele, plastifianții și ceilalți ingredienți în compozițiile pe bază de **c.c.** sînt analogi celor utilizați în compozițiile pe bază de cauciuc butadien-stirenic sau butadien-nitrilic. Vulcanizarea se poate realiza cu oxizi sau hidroxizi ai metalelor bivalente (ZnO, MgO, $Ca(OH)_2$), prin formarea de săruri (legături ionice sau legături saline, suficient de puternice) cu participarea grupelor carboxil de pe catene diferite ; în astfel de reacții pot participa pînă la 70—80 % din conținutul total de grupe carboxil. Se practică și sisteme mixte în care, pe lîngă oxizi metalici, se introduce sulf și accelerator de vulcanizare. **C.c.** sînt miscibile (la scară tehnică) cu alte cauciucuri polimerizate în emulsie, cu alcoolul polivinilic, cu uleiuri aromatice și naftenice. Prelucrarea se execută pe utilaje obișnuite, fără dificultăți. Principala problemă în prelucrare o constituie tendința de prevulcanizare datorată reacției grupelor carboxil cu oxizii metalici, reacție ce este accelerată de prezența umidității. Pentru mărirea siguranței în prelucrare se pot adopta mai multe măsuri : tratarea termică a oxidului metalic (ceea ce modifică dispersia, cristalinitatea și reduce umiditatea), modificarea suprafeței oxidului metalic (cu sulfuri, peroxizi sau alcoolați de de Zn, Mg, Al), introducerea de zeoliți sau alți agenți absorbanți pentru umiditate, introducerea unor retarderi specifici (acid boric, acid malcic, anhidridă ftalică).

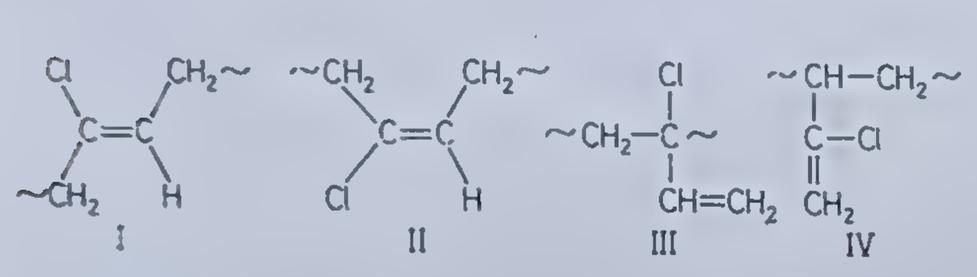
Proprietăți și utilizări ale **c.c.** *vulcanizate.* **C.c.** vulcanizate cu oxizi metalici, nesarjate, au proprietăți de tracțiune superioare celorlalte cauciucuri obținute prin polimerizare în emulsie, apropiindu-se de ale cauciucului natural, deoarece prezintă fenomenul de cristalizare la întindere. Ca și în cazul celorlalte cauciucuri cristalizabile (cauciuc natural, cauciuc cloroprenic), introducerea șarjelor active nu aduce un efect semnificativ de ranforsare. Vulcanizatele pe bază de **c.c.** au proprietăți bune de rezistență la flexiuni repetate, la abraziune, la îmbătrînire (v. tabelul 1). Vulcanizatele obținute numai cu oxizi metalici, mai ales la temperatură ridicată, prezintă valori mari ale fluajului, ceea ce se explică prin posibilitatea de scindare și refacere a legăturilor intercatenare ; introducerea în sistemul de vulcanizare a sulfului (sau donorilor de sulf) conduce la reducerea pînă la anularea fluajului. **C.c.** vulcanizate au proprietăți dielectrice și permeabilitate la gaze comparabile cu ale polimerilor fără grupe carboxil, iar rezistența la uleiuri este superioară. **C.c.** au fost experimentate în compoziții de anvelope și camere de aer, în tălpi de încălțăminte ; compozițiile de **c.c.** și alcool polivinilic, avînd proprietăți hidrofile, sînt recomandate pentru

realizarea unor înlocuitori de piele. De asemenea, se utilizează în compoziţii de adezivi cu performanţe superioare. Sin.: *Cauciuc carboxilic*

Bibl.: Brown, H. P., *Rubber Chem. Technol. 30*, 1957, p. 1347; *36*, 1963, p. 931; Reih, V. N., Zimin, E. V., Andraşne, M., *Kauciuk i rezina* nr. 11 (1968), p. 3; Andrei, C., *Materiale plastice 8* (1971), p 67 şi 287; Hallenbeck, V. L., *Rubber Chem. Technol. 46* (1973), p 78; Weir, R. J., Gunter, W. D., *European Rubber J. 160*, nr. 1 (1974), p. 20; Correia, J., *Rev. gen. caout plast.*, nr. 573 (1977), p. 105.

CAUCIUC CLOROPRENIC, produs de homo- sau copolimerizare a cloroprenului (2-clorobutadiena-1,3). Dintre aceste produse, cea mai mare importanţă industrială o au homopolimerii (aşa-numiţii α-policloropreni) şi unii copolimeri; de asemenea, latexurile cloroprenice (v. *Latexuri sintetice*) precum şi unii oligomeri (c.c. lichide) utilizaţi în acoperiri anticorozive şi ca plastifianţi.

Structură şi proprietăţi. Macromoleculele α-policloroprenului obţinut la 40°C conţin 85—90% unităţi 1,4-*trans* (I), 8—12% unităţi 1,4-*cis* (II) şi 2—3% unităţi 1,2 (III) şi 3,4 (IV):

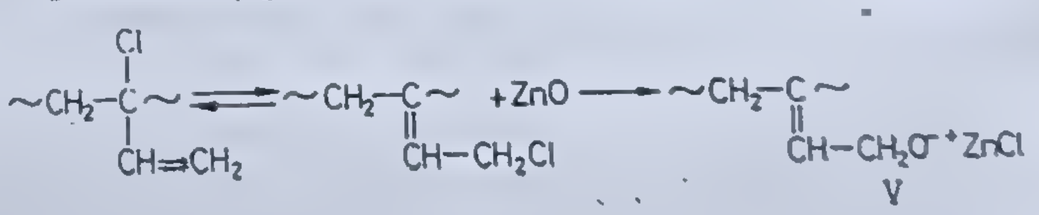


I II III IV

Cu cît temperatura de polimerizare este mai mare, cu atît conţinutul de unităţi 1,4-*trans* scade; conţinutul ridicat de unităţi 1,4-*trans* şi scăderea temperaturii de depozitare favorizează cristalizarea c.c. Obişnuit, cristalinitatea c.c. reglate cu mercaptani este mai mare decît a celor reglate cu sulf şi tiuram. Copolimerii, avînd o structură mai puţin regulată, au tendinţă mai redusă de cristalizare. Masa mol. a c.c. este de ordinul 10^4—10^6, tipurile industriale uzuale situîndu-se în domeniul 100 000—500 000, iar distribuţia maselor moleculare este unimodală şi se caracterizează printr-un raport $M_w/M_n = 1{,}5 \ldots 3$. C.c. reglate cu mercaptani au masa moleculare medie mai mare şi distribuţie mai îngustă decît cele reglate cu sulf şi tiuram. Relaţia între viscozitatea intrinsecă şi masa moleculară (determinată osmometric) este $[\eta] = 1{,}46 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}73}$, pentru Neoprene GN şi $[\eta] = 1{,}55 \cdot 10^{-4} M^{0{,}71}$ pentru Neoprene W. Valorile (orientative) ale unor proprietăţi fizice ale c.c. se prezintă astfel:

masa specifică, $g \cdot cm^{-3}$	1,23
temperatura de vitrifiere, °C	—40
coeziunea molară specifică, $kJ \cdot mol^{-1}$	20,3
momentul de dipol *D*	1,46
coeficientul de termoconductibilitate, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	0,19
capacitatea calorică, $kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	2,18
coeficientul de temperatură al dilatării termice, $°C^{-1}$	$6 \cdot 10^{-4}$
rezistivitatea electrică de volum, $\Omega \cdot cm^{-3}$	$5{,}10^{11}$
permitivitatea dielectrică (la 1 kHz)	6,95
tangenta unghiului de pierderi în dielectric (la 1 kHz)	0.115
permeabilitatea la gaze (la 60°C), $m^2(s \cdot N \cdot m^{-2})^{-1}$	
O_2	$30 \cdot 10^{-13}$
N_2	$12 \cdot 10^{-13}$
H_2	$133 \cdot 10^{-13}$
solubilitatea în	
esteri şi cetone	parţial solubil
hidrocarburi aromatice şi clorurate	solubil
apă, alcooli, acizi şi baze anorganice	insolubil

Proprietăţile chimice ale c.c. sînt determinate de prezenţa dublei legături şi a clorului în macromoleculă. Dubla legătură din catena principală, ecranată de atomul de clor, este mai puţin reactivă decît în polibutadienă sau poliizopren. La reacţiile chimice participă de obicei atomii de clor din unităţile 1,2 (III). C.c. nestabilizate şi masticate prealabil se pot clorura relativ uşor în soluţie (în solvenţi cloruraţi). Prin încălzire peste 70°C se scindează HCl de la unităţile 1,2, concomitent cu formarea de noi duble legături şi reticulare. Agenţii de vulcanizare cei mai utilizaţi sînt oxizii metalici în special cuplul ZnO + MgO (pentru vulcanizate rezistente la apă se recomandă oxizi de Pb). În afară de aceştia se mai utilizează peroxizi organici sau alţi donori de radicali liberi, compuşi bifuncţionali care reacţionează cu alchili halogenaţi (fenoli sau amine), răşini fenol-formaldehidice, răşini epoxidice, clorurile unor metale; sistemele de vulcanizare practicate pentru cauciucurile de utilizare generală sînt mai puţin eficiente. Chimismul vulcanizării cu oxizi metalici este ionic (cel puţin în primele stadii) şi poate fi descris (exemplificînd pentru ZnO) prin succesiunea de reacţii:



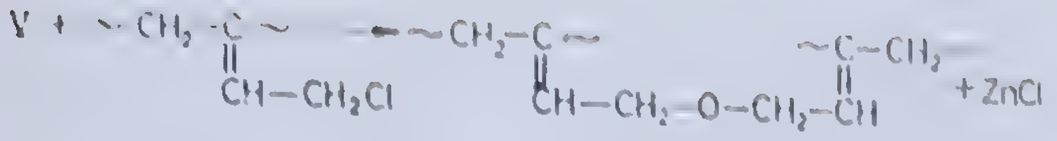
V

Tabelul 1

Principalele proprietăţi fizico-mecanice ale cauciucurilor carboxilate vulcanizate*

Proprietăţi	Butadienic		Butadien-stirenic		Butadien-nitrilic	
	Neşarjat	Şarjat	Neşarjat	Şarjat	Neşarjat	Şarjat
Modulul la 300% alungire, MPa	5	8	5	8	7	9
Rezistenţa la tracţiune, MPa	30	31	32	35	45	58
Alungirea la rupere, %	830	750	850	830	850	750
Elasticitatea la şoc, %	72	66	68	60	65	45
Rezistenţa la abraziune, $cm^3(kWh)^{-1}$	—	100	—	40	—	90
Rezistenţa la dezvoltarea fisurilor prin flexiuni repetate, kilocicli	—	>360	—	>360	—	>360

* Rețețuri de testare (părți masă)
Neşarjat: cauciuc carboxilat — 100; răşină de petrol — 5; acid stearic — 2; MgO — 10; ZnO — 1; tetrametiltiuramdisulfură — 2.
Şarjat: cauciuc carboxilat — 100; negru de fum MPC — 30; răşină de petrol — 5; acid stearic — 2; MgO — 3; ZnO — 1; tetrametiltiuramdisulfură — 3.



$ZnCl_2$ care se formează poate cataliza reacţii de reticulare şi poate forma punţi de reticulare prin coordinare, determinînd tendinţa de prevulcanizare a compoziţiei. Pentru ameliorarea siguranţei de prelucrare, în compoziţie se introduce MgO care, reacţionînd cu clorul ce se scindează, reduce concentraţia $ZnCl_2$. În vulcanizatele c.c. există legături C—O—C, C—C şi C—S—C, acestea din urmă formîndu-se cu participarea sulfului introdus de regulatorii utilizaţi la polimerizare.

Obţinere. Principalul procedeu industrial de fabricare a c.c. este polimerizarea în emulsie, prin mecanism radicalic, folosind în sistemul de iniţiere peroxizi organici şi anorganici, săruri ale metalelor cu valenţă variabilă şi cupluri redox ale acestora cu sulfiţi, amine etc. ; emulsionarea se realizează cu săpunuri de colofoniu, derivaţi de acizi sulfonici etc. În absenţa regulatorilor masei moleculare, în cursul polimerizării se formează, pe lîngă α-policloropreni, produse secundare nevaloroase, cum sînt dimeri liniari şi ciclici, oligomeri (β-policloropreni), polimeri ramificaţi slab reticulaţi (μ-policloropreni), polimeri puternic reticulaţi (ω-policloropreni). Principalii regulatori ai masei moleculare a c.c. sînt sulful, sulf cu tiuramdisulfuri, mercaptani. Pentru preîntîmpinarea formării ω-polimerilor se întrebuinţează compuşi care generează radicali stabili, de exemplu nitrozoderivaţi. Macromoleculele obţinute în prezenţa sulfului au structura :

$$-(C_4H_5Cl)_m - S_n - (C_4H_5Cl)_p - S_q - (C_4H_5Cl)_v -$$

unde m, p, v au valori de ordinul 10^2—10^3, iar n, q au valori între 2 şi 8 (în medie revenind un atom de sulf la 100 unităţi de cloropren). C.c. obţinut numai în prezenţa sulfului are masa moleculară mare, de ordinul 10^6, şi ca atare nu se poate prelucra ; prin introducerea unui tiuram (la un $pH \cong 10$) are loc distrucţia parţială a legăturilor polisulfurate, rezultînd un c.c. cu proprietăţi tehnologice corespunzătoare. Reglarea masei moleculare cu ajutorul mercaptanilor se obţine prin reacţii de transfer de lanţ şi macromoleculele care rezultă au grupe sulfhidril terminale $(C_4H_5Cl)_n$—SH (n = 1 000—5 000). Cu sisteme combinate de regulatori (sulf cu tiuram şi mercaptani) se pot obţine c.c. cu comportare bună la prelucrare conducînd polimerizarea pînă la conversii înalte. Sinteza se realizează în sistem continuu sau discontinuu, în reactoare prevăzute cu agitator şi manta de răcire (efectul termic al polimerizării cloroprenului —850 kJ/kg), menţinînd temperatura ~40°C. După atingerea conversiei prevăzute (controlată după densitatea latexului) se introduc tiuramul şi antioxidantul, lăsîndu-se latexul la maturat, la temperatura camerei, timp de cîteva ore. În cazul reglării cu mercaptan se introduce numai antioxidantul şi nu este necesară maturarea. Procedeul (continuu) cel mai utilizat de separare a polimerului este coagularea sub formă de bandă pe tamburi refrigeratori, urmată de spălare şi uscare în aer cald ; se poate practica şi coagularea cu electroliţi sau coagularea (cuplată cu uscarea) pe tamburi încălziţi. Schema tehnologică a instalaţiei de fabricare a c.c. este prezentată în figura 1.

Tipuri şi mărci. În diferite ţări se produce o varietate de tipuri de c.c., din care se exemplifică : (a) fără regulator, Neoprene S (S.U.A.) ; (b) reglate cu sulf şi tiuram, Nairit NT, SRBK, SR, SRNK (U.R.S.S.), Neoprene GN, GNA, GS (S.U.A.), Baypren 610, 710 (R. F. Germania), Butachlor SC (Franţa), Denka Chloroprene PM-40 (Japonia) ; (c) reglate cu mercaptan, Nairit NP, P, PNK (U.R.S.S.), Neoprene W, WRT (S.U.A.), Baypren 110, 210, Butachlor MC-10, MC-30 (Franţa), Denka Chloroprene M-30, M-40 (Japonia) ; (d) reglate cu sulf, tiuram, mercaptani sau xantogendisulfuri, Nairit KRA (U.R.S.S.), Neoprene GT (S.U.A.). C.c. se mai clasifică după viscozitate (35—45, 45—55, 55—65, 65—75 unităţi Mooney) şi după viteza de cristalizare. Forma de livrare obişnuită este în bucăţi cca 40×25×8 mm şi, mai recent, sub formă de pulbere, de culoare albă pînă la galben închis (în funcţie de antioxidant), fără miros. Produsele tehnice au compoziţia (% masă) ; clor — 36,3—37,3 ; cenuşă — 0,40—0,98 ; umiditate — 0,25—0,50 ; volatile la 105°C—0,2—0.5 ; dimeri—0,004—0,012 ; colofoniu liber — 2,3—3,9 ; sulf total şi azot (la c.c. reglat cu sulf şi tiuram) 2,1—2,3 respectiv 0,3—0,6. C.c. (mai ales cele reglate cu mercaptan) sînt stabile la depozitare (minimum un an) în condiţii normale, ferit de lumină directă.

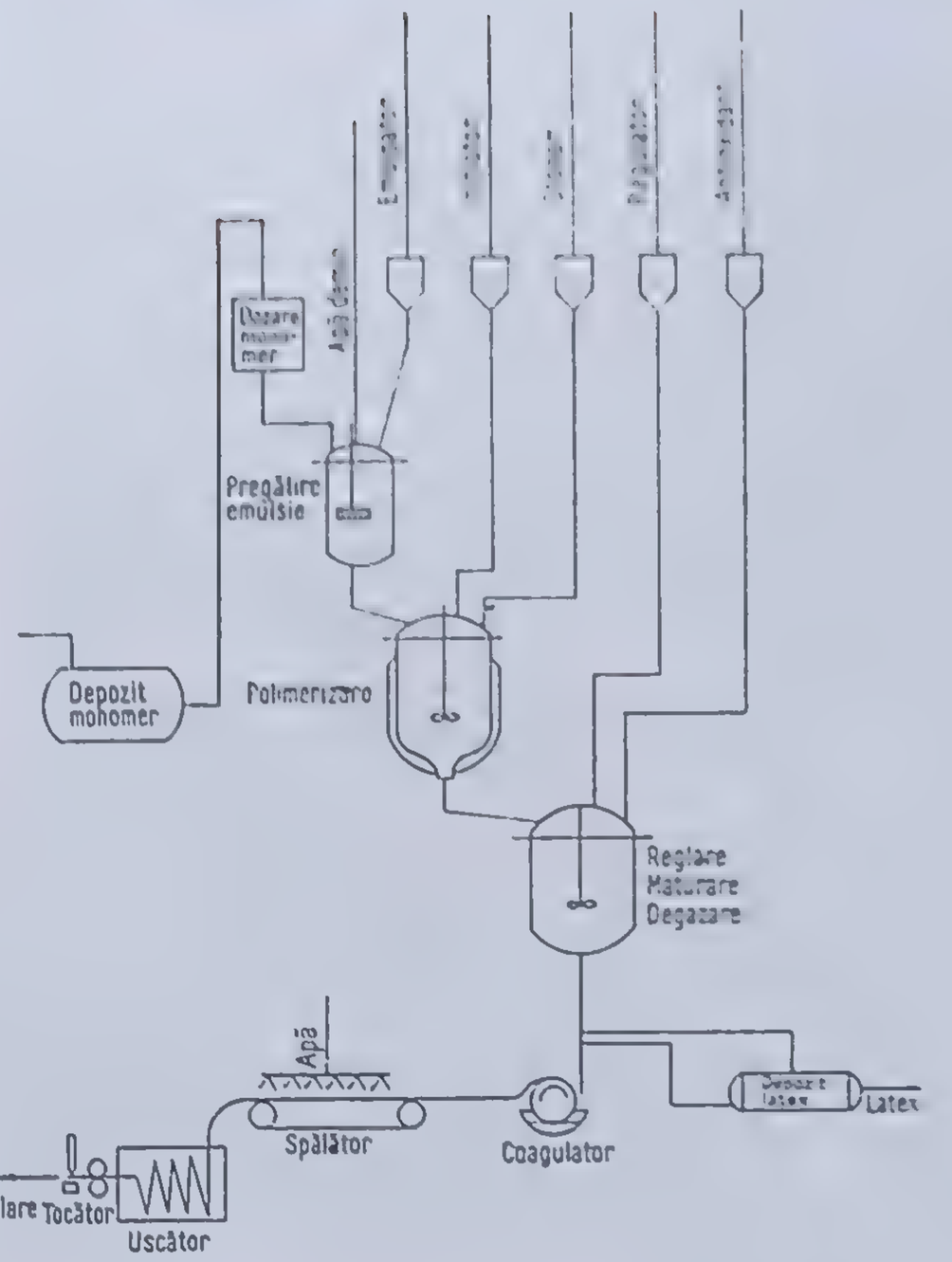


Fig. 1. Schema tehnologică de fabricare a cauciucurilor cloroprenice în sistem discontinuu.

Compoziţii. C.c. se utilizează singur sau în amestec cu alte cauciucuri, termo- şi reactoplaste. În c.c. reglate cu sulf şi tiuram ranforsarea se poate realiza cu negru de fum de canal sau negru de fum activ de furnal ; tipurile reglate cu mercaptani pot fi ranforsate şi cu tipuri de negru de fum semiactive, silice, caolin ranforsant. Proporţia optimă este, de obicei, cca 40 p (părţi masă, simbol utilizat şi în continuare) pentru negru de fum şi 20 p pentru şarje minerale. Şarjele ameliorează comportarea la prelucrare ; şarjele ranforsante măresc modulul, duritatea, rezistenţa la sfîşiere, rezistenţa termică, rezistenţa la uleiuri. În calitate de plastifianţi se utilizează uleiuri petroliere cu punct de anilină 60—90°C (pînă la 25 p) sau esteri (dibutilftalat, dibutilsebacat, trioctilfosfat etc., pînă la 15 p) care asigură şi o comportare bună la temperatură scăzută (pînă la —50°C) ; pentru îmbunătăţirea adeziunii compoziţiilor nevulcanizate se recomandă mazuturăşini cumaron-indenice sau alchilfenol-formaldehidice. Pentru protecţie antidegradantă se utilizează 2—5 p antioxidanţi, 4 p antiozonanţi şi ceruri. Agenţii de vulcanizare uzuali sînt 2—5 p ZnO şi 2—10 p MgO, la care se adaugă acceleratori speciali, cum ar fi 2-mercaptoimidazolină, dietil-, diizopropil- sau dibutiltiouree, dipirocatehinborat de di-*o*-tolilguani-

dină. Atunci cînd se urmăreşte o reducere a temperaturii de vulcanizare sau o vulcanizare mai rapidă, conducînd la o densitate de reticulare mai înaltă, se folosesc sisteme combinate de vulcanizare, cu oxizi metalici şi cu sulf plus acceleratori. Retarderii prevulcanizării utilizaţi pentru c.c. reglat cu sulf şi tiuram sînt amestecurile de acetat de sodiu şi tiazoli ; pentru compoziţiile pe bază de c.c. reglat cu mercaptan — amine secundare, aminoacizi şi săruri ale acestora. Prelucrarea compoziţiilor pe bază de c.c. se face pe utilaje obişnuite. Cauciucurile reglate cu sulf şi tiuram se pot mastica la rece sau la cald în prezenţa unor agenţi de masticare (peptizanţi) specifici : guanidine, carbamaţi, tiazoli (v. *Masticarea cauciucurilor*). Masticarea la cald se practică în acelaşi ciclu tehnologic cu operaţia de amestecare. C.c. reglate cu mercaptani au, de obicei, viscozitate adecvată pentru prelucrare. Temperaturile recomandate la amestecare sînt de 70...80°C (în nici un caz nu se va depăşi 120°C). Cea mai mare parte a şarjelor şi MgO se introduc la începutul ciclului de amestecare (asigurîndu-se astfel un ciclu mai scurt), iar ZnO şi acceleratorii se introduc spre sfîrşitul amestecării pentru a evita prevulcanizarea. Se practică şi amestecare în două stadii, dintre care primul serveşte pentru amestecarea cauciucului cu şarja. Pentru operaţia de gumare a textilelor la calandru se practică temperaturi în domeniul : rola superioară cca 110°C, rola mijlocie 80...100°C, iar rola inferioară pînă la 80°C. Extrudarea se realizează cu răcirea cilindrului şi melcului, concomitent cu încălzirea capului şi filierei. Presarea amestecurilor pe bază de c.c. nu reclamă condiţii deosebite.

Proprietăţi şi utilizări ale c.c. vulcanizate. Proprietăţile fizice ale vulcanizatelor depind, în primul rînd, de tipul de c.c. (tabelul 1). Cele mai importante proprietăţi sînt : rezistenţă bună la tracţiune, chiar a vulcanizatelor neşarjate (datorită cristalizării), rezistenţă bună la temperatură, lumină, intemperii, ozon, uleiuri, benzină precum şi la foc. Rezistenţa c. c. vulcanizat la unii agenţi chimici este prezentată în tabelul 2. Datorită acestor proprietăţi, c.c. se utilizează cu pre-

Tabelul 1

Proprietăţile vulcanizatelor pe bază de cauciuc cloroprenic (domenii de valori)

Proprietăţi	cauciuc reglat cu sulf şi tiuram		cauciuc reglat cu mercaptani	
	Neşarjat [1]	Şarjat [3]	Neşarjat [2]	Şarjat [3]
Rezistenţă la tracţiune, MPa	23—28	15—17	21—23	19—22
Alungire la rupere, %	850—1100	470—550	760—900	450—550
Alungire remanentă, %	10—20	10—20	10—15	10—15
Modul la alungire 300 %, MPa	0,9—1,5	8,0—9,5	14—16	17—18
Rezistenţă la sfîşiere, kN/m	30—45	55—70	25—35	50—60
Duritate Shore A	43—48	61—70	35—41	58—64
Elasticitate la şoc, %	40—42	32—36	40—42	38—41
Rezistenţă la abraziune, $\frac{cm^3}{kWh}$	—	350—450	—	250—400
Temperatură limită de nefragilitate, °C	între —37 şi —39			
Deformare remanentă la compresie după 20 % deformare la 100°C timp de 120 h, %	76—90	75—85	35—40	45—55
Îmbătrînire 120 h la 100°C :				
rezistenţă la tracţiune păstrată, %	80—85	85—90	85—90	90—95
alungire la rupere păstrată, %	70—75	70—75	75—85	75—85

Recepturile de testare (părţi masă) : [1] cauciuc—100 ; ZnO—5 ; MgO—7 ; [2] cauciuc—100 ; ZnO—5 ; MgO — 4 ; 2-mercaptoimidazolină — 0,5 ; [3] la recepturile neşarjate corespunzătoare s-au adăugat : acid stearic — 0,5 ; negru de fum de lampă —40.

Tabelul 2

Rezistenţa cauciucului cloroprenic vulcanizat, în unele medii agresive

Mediul	Comportarea	Mediul	Comportarea
Hidrocarburi alifatice alicicline	R	Uleiuri vegetale	R
		Carburanţi petrolieri	R
Hidrocarburi alifatice cicline	L	Uleiuri minerale	R
Hidrocarburi aromatice	N	Săruri anorganice	R
		Baze anorganice	R
Hidrocarburi alifatice clorurate	N	Acid azotic 10 %	N
Alcooli, glicoli	R	Acid boric	R
Fenoli	L	Acid sulfuric 20 %	R
Acizi organici	R/L	Acid sulfuric 50 %	L
Aldehide şi cetone	L	Acid sulfuric 75 %	N
Nitrobenzen	N	Acid clorhidric 20 %	R
Anilină	L	Acid clorhidric 35 %	L
Trietanolamină	R	Acid cromic	N

(R — rezistă ; L — rezistenţă limitată ; N — nu rezistă)

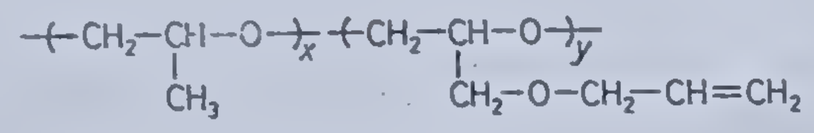
cădere în fabricarea articolelor tehnice de cauciuc (benzi transportoare, curele de transmisie, furtunuri, garnituri de cele mai diferite tipuri etc.), în izolarea cablurilor electrice, în acoperiri anticorozive. C.e. cu viteză mare de cristalizare se folosesc în fabricarea adezivilor (v. *Adezivi pe bază de cauciuc*).

Bibl.: Neal, A. M., Mayo, I.. R., *Neoprene*, cap. 22, în *Synthetic Rubber*, G. S. Whitby (ed.), Wiley, New York, 1954; Penn W. S., *Synthetic Rubber Technology*, McLaren, London, 1960; *** *Inf. Bayer pour l'ind. caout.*, nr. 26 (1960), p. 18; Murray R. M., Thompson, D. C., *The Neoprenes* Du Pont, Wilmington, Del., 1964; Penn, W. S., *Rubber J. 151*, nr. 7 (1969) p. 40; nr. 8(1969), p. 23; nr. 9(1969), p. 12; Badasean, E. B., Rahmankova, T.N., *Osnovî tehnologhii sinteza hloroprenogo kauciuka*, Himiia, Moskva, 1971; Johnson, P.R., *Rubber Chem. Technol. 49*, (1976), p. 650; Zaharov, N. D., *Hlorirovanie kauciuki i rezini na ih osnove*, Himiia, Moskva 1978; Donţov, A. A., Lozovik, G. Ia., Noviţkaia, S. P., *Hlorirovanie polimeri*, Himiia, Moskva, 1979; Ronkin, G. M., *Galoidirovanie polimerlosnovnie tendenţii proizvodstva i primeneniia*, ŢNIITEneftehim, Moskva 1980; Karapetean, N. G., Klebanski, A. L, Dolgopolski, I. M., *Hloroprenovie kauciuki*, cap. 19, în *Sinteticeskii kauciuk* I. V. Garmonov, (redactor) ediţia a 2-a, Himiia, Leningrad, 1983.

CAUCIUC EPOXIDIC, homo- şi copolimeri ai unor compuşi epoxidici, cu proprietăţi de cauciuc. Se produc copolimeri ai propilenoxidului şi alilglicidileterului (cauciuc propilenoxidic) precum şi homo- şi copolimeri ai epiclorhidrinei (cauciuc epiclorhidrinic).

Cauciuc propilenoxidic.

Macromoleculele **c.p.** au structura:



Unităţile de alilglicidileter, în proporţie de 2—8 % mol. (obişnuit 2—3 %) sînt distribuite statistic şi asigură posibilităţi de vulcanizare. Masa mol. este în domeniul 450 000—2 500 000 iar distribuţia maselor moleculare este bimodală (fracţia cu masă moleculară mică nu depăşeşte 10 %). **C.p.** cristalizează la întindere. Se dau principalele proprietăţi fizice (pentru un copolimer cu 2—3 % mol. de alilglicidileter):

masa specifică, $g \cdot cm^{-3}$	1,02
temperatura de vitrifiere, °C	—73
permitivitatea dielectrică (50 Hz)	7,1
tangenta unghiului de pierderi în dielectric (50 Hz))	0,68
rezistivitatea electrică de volum, $\Omega \cdot cm^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{16}$
permeabilitatea la azot, $m^2\ (s \cdot N \cdot m^{-2})^{-1}$	$8 \cdot 10^{-17}$
solubilitatea în	
parafine clorurate	solubil
hidrocarburi aromatice	solubil

C.p. se obţine prin polimerizare în soluţie (hidrocarburi aromatice sau alifatice uşoare, eteri, clorură de metilen, clorobenzen sau amestecuri ale acestora), la 30—50°C, la o uşoară suprapresiune (cca 0,3 MPa), folosind alcoxizi de zinc sau aluminiu. Stabilizarea se face cu antioxidanţi care nu pătează.

Tipuri şi mărci: Dynagen, Parel (S.U.A.)

Masticarea **c.p.** se face pe valţ la 50—60°C. Prelucrarea se face pe utilaje obişnuite. Înglobarea şarjelor se realizează relativ uşor. Pentru vulcanizarea cu sulf se folosesc drept acceleratori tiuramdisulfuri precum şi guanidine sau sulfenamide sau cupluri ale acestora. Se poate realiza vulcanizarea şi cu peroxizi (cel mai bine — în asociere cu sulf, donori de sulf, trialilcianurat, bismaleinimide, dizocianaţi). Compoziţiile neşarjate, vulcanizate, au proprietăţi fizice bune; ele pot fi încă îmbunătăţite prin şarjare cu şarje active (de exemplu negru de fum) (tabelul 1). **C.p.** vulcanizate au rezistenţă bună la

Tabelul 1

Principalele proprietăţi ale cauciucului propilenoxidic vulcanizat

Proprietăţi	
Modulul la alungire 300 %, MPa	7
Rezistenţa la tracţiune, MPa	23
Alungirea la rupere, %	630
Elasticitatea la şoc, %	50
După îmbătrînire 72 h la 150°C:	
modulul la 300 % alungire, MPa	9,5
rezistenţa la tracţiune, MPa	13,6
alungirea la rupere	310
Temperatura de casanţă, °C	—64
Rezistenţa la abraziune, $cm^3(kWh)^{-1}$	65
Deformarea remanentă după compresie 20 %, 24 h la 100°C, %	45

Receptura de testare (părţi masă): cauciuc propilenoxidic — 100; negru de fum ISAF —35; ZnO —3; acid stearic — 1; sulf —1; tetra metiltiuramdisulfură —1,5, mercaptobenztiazol—0,8

ozon, rezistenţă satisfăcătoare la uleiuri, la alcalii. Agenţii cei mai agresivi pentru astfel de cauciucuri sînt acizii minerali concentraţi şi CCl_4.

Principalele utilizări ale **c.p.** sînt pentru repere de autovehicule, în special pentru cele expuse la temperaturi ridicate. De asemenea sînt recomandate pentru gumarea ţesăturilor care trebuie să prezinte bună rezistenţă la intemperii.

Cauciuc epiclorhidrinic

Proprietăţile unor cauciucuri epiclorhidrinice sînt prezentat în tabelul 2.

Tabelul 2

Principalele proprietăţi ale unor cauciucuri epiclorhidrinice

Proprietăţi	Homopolimer	Copolimer cu etilenoxid
Conţinut clor, % masă	38	26
Masa specifică, $g \cdot cm^{-3}$	1,36	1,26
Viscozitatea Mooney, ML_{1-4}(100°C)	35—75	60—80
Temperatura de vitrifiere, °C	—29	—45
Permeabilitatea la azot, $m^2(s \cdot N \cdot m^{-2})^{-1}$	$3 \cdot 10^{-15}$	—
Solubilitate în		
hidrocarburi aromatice	solubil	
hidrocarburi halogenate	solubil	
esteri	solubil	
cetone	solubil	

C.e. se obţin prin polimerizare în soluţie (hidrocarburi aromatice sau alifatice, eteri sau amestecuri ale acestora) sau în masă cu catalizatori de trialchilaluminiu, la temperatura de 30—70°C, cu o uşoară suprapresiune (0,3 MPa). Stabilizarea se face atît cu antioxidanţi fenolici cît şi cu antioxidanţi aminici.

Tipuri şi mărci: pentru homopolimeri de epiclorhidrină — Hydrin 100, Herchlor-H (S.U.A.), Geeron 1000, Epichlomer-H (Japonia); pentru copolimeri — Hydrin 200, Herchlor-C (S.U.A.), Geeron 2000, Epichlomer-C şi CG (Japonia).

Amestecarea trebuie realizată la temperatură relativ joasă (50...60°C). **C.e.** se prelucrează pe utilaje obişnuite. Vulcanizarea se realizează cu amine polifuncţionale şi tioderivaţi

care, în prezența oxizilor metalici, reacționează cu halogenul de la grupa clorometil. Proprietățile vulcanizatelor sînt prezentate în tabelul 3. C.p. vulcanizate se remarcă prin rezistență bună la produse petroliere (depășind în această privință cauciucurile cloroprenic, butadien-nitrilic, acrilic) la ozon și intemperii. Pentru comportare bună la temperatură scăzută se preferă copolimerii; introducerea de plastifiant (de ex. dioctilftalat) poate ameliora această proprietate, dar reduce rezistența la uleiuri și solvenți.

Tabelul 3

Principalele proprietăți ale unor cauciucuri epiclorhidrinice vulcanizate

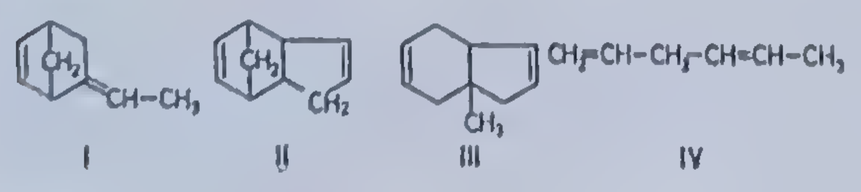
Proprietăți	Homopolimer	Copolimer cu etilenoxid
Rezistența la tracțiune, MPa	18	20
Alungirea la rupere, %	370	330
Elasticitatea la șoc, %	11	27
Temperatura de casanță, °C	—	—42

Rețeta de testare (părți masă): cauciuc epiclorhidrinic — 100; negru de fum HAF — 50; stearat de zinc — 1; dibutilditiocarbamat de nichel — 2; dioxid de plumb — 5; 2-mercaptoimidazolină — 1,5.

C.p. se utilizează în fabricarea de garnituri, tuburi și furtunuri pentru temperaturi joase și ridicate în utilaje și instalații petroliere, autovehicule, aeronave, instalații frigorifice.

Bibl.: Willis, W., Amberg, L., Robinson, H., Vanderberg, E., *Rubber World 153*, nr. 1 (1965), p. 88; Galil-Oglî, F. A., *Novie epihloghidrinovie kauciuki* ȚNIITEneftehim, Moskva, 1966; Hsieh, H. L., Wright, R. F. *J. Appl. Polymer Sci. 15*, (1971), p. 2417; Turner, R. W., *Rev. gén. caout. plast. 48*, (1971), p. 255; Ter Meulen, B. H., *Ing. gomma 19*, nr. 2 (1975), p. 40; Jarozsynska, D., *Polim.tworz.wielk. 24* (1979), p. 341; Hofmann, W., Versucht, C., *Gummi Asbest Kunstst. 3*, (1980), p. 590 și 742; *34*, (1981), p. 24 și 136; *** *Gummi Asbest Kunstst. 35*, (1982). p. 563; Krasilnikova, V. M, Reich, V. N., Gorin, Iu. A., *Kauciuk i rezina nr. 3* (1983), p. 5.

CAUCIUC ETILEN-PROPILENIC, copolimeri ai etilenei cu propilena (cauciuc etilen-propilenic — **c.e.p.**) și terpolimeri ai etilenei cu propilena și o dienă cu duble legături neconjugate (cauciuc etilen-propilen-dienic — **c.e.p.d.**). Concentrația molară a unităților de propilenă în macromoleculă reprezintă 20—60 % (mai frecvent 25—40 %), copolimerii din afara acestui interval avînd comportare de termoplaste. Dienele utilizate (0,5—3 % mol) în terpolimeri sînt: etilidennorbornena (I), diciclopentadiena (II), metiltetrahidroindenul (III), hexadiena-1,4 (IV) etc. Introducerea celui de al treilea comonomer are ca rezultat obținerea de cauciucuri cu grupe laterale nesaturate care permit vulcanizarea cu sulf și accelératori.



I II III IV

Structură și proprietăți. **C.e.p.** și **c.e.p.d.** sînt polimeri amorfi ce pot cristaliza (parțial) la temperaturi scăzute. Principalele proprietăți fizice sînt prezentate în tabelul 1. Saturarea completă a catenei principale conferă acestor cauciucuri stabilitate deosebită la oxidare, acțiunea agenților atmosferici, căldură și la numeroase medii agresive (alcooli, cetone, eteri, lichide pentru acționări hidraulice, acizi și baze etc.). Aceste cauciucuri sînt stabile la depozitare chiar fără stabilizatori, iar în produsele industriale se introduce obișnuit un antioxidant care nu pătează (de ex. 0,2—0,5 % 2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenol).

Tabelul 1

Principalele proprietăți fizice ale cauciucurilor etilen-propilenice și cauciucurilor etilen-propilen-dienice

Proprietăți	Cauciuc etilen propilenic	Cauciuc etilen-propilen-dienic
Masa moleculară (viscozimetric)	$8...25 \cdot 10^4$	
Masa specifică, $g \cdot cm^{-3}$	0,85...0,87	
Capacitatea calorică, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	2,18	2,34
Coeficientul de termoconductibilitate, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	0,36	0,19
Temperatura de vitrifiere, °C	—55...—70	
Tangenta unghiului de pierderi în dielectric	$1...2 \cdot 10^{-3}$	
Rezistivitatea de volum, $\Omega \cdot cm^{-3}$	$5 \cdot 10^{15}$	
Permeabilitatea la gaze, $\times 10^{22}$, $m^2(s \cdot N \cdot cm^{-2})^{-1}$	*	**
O_2	328	193
N_2	116	65

*vulcanizat cu peroxid; **vulcanizat cu sulf și acceleratori;

Obținere. **C.e.p.** și **c.e.p.d.** se obțin prin polimerizare cu catalizatori Ziegler-Natta, folosind ca mediu o hidrocarbură (sau un amestec de hidrocarburi) relativ grea sau propilenă lichidă. În practică se utilizează cupluri conținînd compuși ai vanadiului ($VOCl_3$, VCl_3, VCl_4, triacetilacetonat de vanadiu) cu alchilaluminiu sau halogenalchilaluminiu (triizobutilaluminiu, clorură de dietilaluminiu, sesviclorură de etilaluminiu). Independent de catalizatorul utilizat, etilena, avînd viteză de copolimerizare mai mare, se va regăsi în copolimer în proporție mai mare decît în amestecul de comonomeri de la care s-a plecat. Ca și în alte polimerizări cu astfel de catalizatori, sînt rigori deosebite pentru puritatea monomerilor și solventului (în special umiditate, compuși carbonilici).

Polimerizarea în hidrocarburi grele se realizează la cca 30°C și folosește ca mediu de reacție hexan, *n*-heptan, benzină cu interval de fierbere 80...110°C. Schema tehnologică a instalației de polimerizare este principial asemănătoare cu aceea prezentată la obținerea cauciucurilor butadienice stereoregulate (v. *Cauciuc butadienic*). Polimerizarea se realizează în proces continuu într-un reactor răcit, cu agitare, sau într-o cascadă de astfel de reactoare. Sistemul în cascadă ușurează preluarea căldurii; într-o reactoare trebuie corectată concentrația etilenei (deoarece, polimerizînd mai rapid, concentrația ei în amestecul de comonomeri scade). Masa moleculară și distribuția maselor moleculare se reglează cu ajutorul concentrației catalizatorului. Procesul se conduce pînă la o concentrație de cca 10 % copolimer în soluție (la concentrații mai mari, viscozitatea frînează reacția prin mecanism difuziv); stoparea reacției se face cu un alcool inferior, se recuperează monomerii, se introduce stabilizatorul, se spală urmele de catalizator (cu alcool, apă sau soluție acidă). Separarea cauciucului se face de obicei antrenînd solventul cu abur viu (așa-numita degazare apoasă), suspensia de particule de cauciuc se filtrează, se spală, se usucă (în uscător cu bandă, cu aer cald sau în uscător cu melc). *Polimerizarea în propilenă lichidă* este un procedeu mai

intensiv, deoarece permite să se lucreze cu concentraţii mai mari în zona de reacţie, se simplifică modul de preluare a căldurii de reacţie (prin evaporarea propilenei), se uşurează agitarea masei de reacţie (suspensie de 25—35%, cu viscozitate mică), se simplifică separarea polimerului şi recuperarea comonomerilor. Reacţia se conduce la —20...40°C, în reactor cu agitare şi condensator invers (productivitatea mare exclude necesitatea cascadei); componentele sistemului catalitic se introduc, de obicei, sub formă de soluţii distincte, complexul formîndu-se *in situ*. Suspensia de polimer trece la degazare apoasă şi apoi la uscare.

Tipuri şi mărci pentru **c.e.p.** SKEP (U.R.S.S.), Dutral (Italia), Vistalon (S.U.A.); pentru **c.e.p.d.** — Terpit (R.S. România), SKEPT (U.R.S.S.), Dutral (Italia), Keltan (Olanda), APTK (R.F. Germania), Nordel, Royalene, Epsin, Epcar, Vistalon (S.U.A.), Espren EPDM, Mitsui EPT (Japonia). Forme de livrare: baloţi (20—33 kg), bucăţi, granule. **C.e.p.** se grupează după raportul de comonomeri şi după viscozitate. **C.e.p.d.** se clasifică după tipul şi proporţia de dienă care conferă reactivitatea în vulcanizare (etilidennorbornena asigură viteza cea mai mare), după raportul de comonomeri şi după viscozitate. Se produc, de asemenea, sorturi extinse cu negru de fum şi/sau plastifiant (ulei parafinic sau naftenic).

Compoziţii. **C.e.p.** şi **c.e.p.d.** pot fi alese cu viscozităţi convenabile, astfel încît nu este necesar să se facă plasticarea (masticarea) lor. **C.e.p.** se pot amesteca cu termoplaste (polietilenă, polipropilenă); cauciucurile înalt nesaturate dau compoziţii cu proprietăţi nesatisfăcătoare, din cauza miscibilităţii insuficiente şi a diferenţei mari între vitezele de vulcanizare. **C.e.p.d.** se amestecă bine cu cauciucul butilic, cu care covulcanizează, dînd produse cu foarte bună termostabilitate. **C.e.p.d.** cu viteză mare de vulcanizare pot fi folosite şi în compoziţii cu cauciucurile înalt nesaturate. **C.e.p.** şi **c.e.p.d.** înglobează uşor, pe valţ sau în malaxor, ingredientele prevăzute în recepturi; astfel se pot introduce pînă la 100 p (p — părţi masă la 100 p cauciuc, aici şi în continuare) şarje şi tot atîta plastifiant, fără înrăutăţirea semnificativă a proprietăţilor (posibilităţi atît de mari de extindere se mai întîlnesc numai la cauciucurile butadienice stereoregulate). Pentru şarjare se pot utiliza toate sorturile de negru de fum de furnal şi şarjele minerale (care nu au reacţie acidă). Ca plastifianţi se utilizează compuşi saturaţi: uleiuri parafinice şi naftenice, esteri. În compoziţii de **c.e.p.d.** se pot utiliza oligobutadiene cu conţinut înalt de grupe vinil, fără grupe funcţionale, în calitate de plastifiant reactiv, care participă la formarea reţelei tridimensionale în timpul vulcanizării. Principalii agenţi de vulcanizare pentru **c.e.p.** sînt peroxizii şi hidroperoxizii (3—10 p) (cei mai utilizaţi sînt dicumilperoxidul şi di-*terţ*-butilperoxidul) la temperaturi de 150—180°C; se urmăreşte să se dezvolte industrial noi peroxizi care să nu confere mirosul specific, nedorit, precum şi viteze mai mari de vulcanizare (mai ales pentru procedeele continue de vulcanizare din industria cablurilor). Utilizarea peroxizilor în asociere cu sulf permite obţinerea unor vulcanizate cu proprietăţi fizico-mecanice superioare (sulful inhibă procesul secundar de degradare a catenei principale sub acţiunea peroxidului). **C.e.p.d.** se vulcanizează cu sulf (cca 2 p) în prezenţa unor doze relativ mari de acceleratori rapizi, cum ar fi cuplurile 1—2 p tetrametiltiuramdisulfură + 0,5—1 p mercaptobenztiazol sau cupluri de ditiocarbamaţi + + mercaptobenztiazol şi ditiocarbamaţi + sulfenamide; de asemenea se pot folosi sisteme combinate de vulcanizare cu peroxid şi sulf + acceleratori pentru a obţine produse cu o bună comportare în medii agresive. **C.e.p.d.** se vulcanizează şi cu răşini alchilfenolformaldehidice. Problemele pe care le pot ridica în prelucrare **c.e.p.** şi **c.e.p.d.** sînt legate, cel mai frecvent, de adeziunea insuficientă între compoziţii, adeziunea insuficientă a compoziţiilor la textile şi metale, viteza de extrudere relativ mică a compoziţiilor cu conţinut mare de şarje.

Proprietăţi şi utilizări ale **c.e.p.** *şi* **c.e.p.d.** *vulcanizate.* Vulcanizatele acestor cauciucuri posedă un complex de proprietăţi fizico-mecanice care le apropie de cauciucurile de utilizare generală, concomitent cu termostabilitate superioară (pînă la 180—200°C), comportare bună la temperatură scăzută, rezistenţă la acţiunea agenţilor atmosferici şi proprietăţi dielectrice foarte bune (tabelul 2); în privinţa rezistenţei la ozon, aceste cauciucuri depăşesc toate celelalte cauciucuri carbocatenare. Aşa cum se vede în tabelul 3, vulcanizatele

Tabelul 2

Principalele proprietăţi fizico-mecanice ale compoziţiilor cauciucurilor etilen-propilenice vulcanizate

Proprietăţi	C.e.p.[1]	C.e.p.d.[2]
Modulul de 300% alungire, MPa	8—13	10—18
Rezistenţa la tracţiune, MPa		
la 20°C	18—24	18—23
la 100°C	7—10	7—10
Alungirea relativă la rupere, %	400—600	360—480
Deformarea remanentă, %	6—18	10—20
Duritatea Shore A	60—70	70—80
Elasticitatea la ricoşare, %		
la 20°C	40—50	40—50
la 100°C	45—55	45—60
Rezistenţa la sfîşiere, $kN \cdot m^{-1}$	45—50	40—50
Rezistenţa la abraziune, $cm^3 \cdot kW^{-1}$	150—250	200—300
Temperatura de nefragilitate, °C	—75	—75

[1] Cauciuc etilen-propilenic — 100 p; negru de fum IIAF — 50; ZnO — 3p; sulf — 0,4 p; dicumilperoxid—3p; [2] Cauciuc etilen-propilen-dienic — 100 p; negru de fum HAF — 50 p; ZnO — 3 p; acid stearic — 1p; tetrametiltiuram — 1,5 p; mercaptobenztiazol — 0,5 p; sulf — 2 p.

Tabelul 3

Comportarea cauciucurilor etilen-propilenice în diferite medii (gonflarea limită, % masă, la temperatura camerei)

Mediul	C.e.p.[1]	C.e.p.d.[2]
Apă	3	3
Acetonă	3	3
Alcool etilic	1	1
Benzen	110	115
Cloroform	—	300
Dibutilftalat	5	5
Etilenglicol	1	1
Tetraclorură de carbon	420	410
Tricrezilfosfat	3	3
Uleiuri minerale, la 100 °C	200—250	250—300

[1] Cauciuc etilen-propilenic vulcanizat cu peroxid; [2] Cauciuc etilen-propilen-dienic vulcanizat cu sulf şi acceleratori.

pe bază de **c.e.p.** şi **c.e.p.d.** rezistă la acţiunea unor medii chimice, dar nu rezistă la carburanţi, uleiuri minerale, unii solvenţi. Aceste proprietăţi precum şi preţul relativ redus al unităţii de volum (datorită masei specifice mici şi posibilităţii de extindere cu şarje şi plastifianţi) şi accesibilitatea monomerilor au făcut ca producţia de **c.e.p.** şi mai ales **c.e.p.d.** să crească rapid (începînd din deceniul 1960—1970). **C.e.p.** se utilizează aproape exclusiv în izolarea conductorilor şi cablurilor pentru tensiune joasă, medie şi înaltă, precum

și pentru creșterea rezistenței la șoc a polipropilenei. Din c.e.p.d., cea mai mare parte se consumă pentru fabricarea reperelor de autovehicule (inclusiv garnituri expandate), precum și pentru articole tehnice, hidroizolații și alte materiale pentru industria construcțiilor și a bunurilor de consum.

Bibl.: Natta, G., Grespi, G., Valvassori, A., Sartori, G., *Rubber Chem. Technol. 36*, (1963), p. 1583; Natta, G., Valvassori, A., Sartori, G., *Ethylene-Propylene Rubbers*, cap. 7B, în *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*, J. P. Kennedy și E. G. M. Törnqvist (eds.), vol. II, Wiley, New York, 1969; Daugherty, J. P., *Ethylene-Propylene Rubbers. Introductory Rubber Technology*, publicația EPL 6904 a firmei Enjay Corp., Linden NJ, 1969; Baldwin, F. O., Strate, G. ver, *Robber Chem. Technol. 45* (1972), p. 709; Bratosin, Georgeta, *Copolimeri etilen-propilenici și terpolimeri*, CDICP, București, 1972; Suhotina, T. M., Borisova, N. N., *Svoistva etilen-propilenovih kauciukov i rezina na ih osnove*, ȚNIITEneftehim, Moskva, 1973; Ceaușescu, Elena, *Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1974; Volintiru, T., Ivan, G., *Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor*, Ed. Tehnică, București, 1974; Ranney, M. W., *EPD Rubbers*, Palmerton, New York, 1976; Popa, D., Chelărescu, S., Simionescu, E., *Industria ușoară 24* (1977), p. 63; Ceaușescu, Elena, *Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1981; Livșiț, I. A., Kisin, K. V., *Sopolimeri na osnove etilena i propilena*, cap. 14, în *Sinteticeskii kauciuk*, I. V. Garmonov (redactor), ediția a 2-a, Himiia, Leningrad, 1983.

CAUCIUC FLUORURAT, polimeri și copolimeri cu conținut de fluor, având comportare de cauciuc. Produsele industriale sînt copolimeri ai fluorurii de viniliden cu trifluoroclorotilenă (Kel—F, S.U.A.; SKF—32, U.R.S.S.), cu hexafluoropropenă (Viton A, B, A—HV, Fluorel, S.U.A.; SKF—26, U.R.S.S.), cu pentafluoropropenă sau pentafluoropropenă și perfluoroetenă (Teonoflon, Italia) cu perfluorometilvinileter (SKF—260, U.R.S.S.). De asemenea se produc cauciucuri siliconice cu conținut de fluor (v. *Cauciucuri siliconice*). Se cunosc și alți copolimeri cu comportare de cauciuc. Se produc de asemenea latexuri (v. *Latexuri sintetice*) precum și oligomeri.

Structură și proprietăți. Prin adiția „cap-coadă" a comonomerilor se formează macromolecule cu structura:

$$[-(CF_2-CFX-)_m-(-CH_2-CF_2)_n]_p$$

unde X=Cl,CF_3, CF_3O etc., iar la capetele catenelor se pot afla grupe $-CH=CF_2$ sau carbonil. Energia mare a legăturii C—F (cca 500 kJ · mol^{-1}) și polaritatea ei conferă rezistență termică și chimică acestor copolimeri. Principalele proprietăți fizice sînt prezentate în tabelul 1. Interacțiunea puternică între macromolecule (densitatea energiei coezive este mare) determină o rigiditate mai mare a **c.f.** în comparație cu alte cauciucuri. Raportul comonomerilor poate varia în limite largi și, în consecință, și proprietățile **c.f.** Proporția mai mare de comonomer mai puțin fluorurat (sau chiar nefluorurat) face copolimerul mai flexibil, mai puțin rezistent la temperatură și la agenți chimici, face posibilă vulcanizarea mai rapidă și cu mai multe sisteme de vulcanizare. Dependența viscozității caracteristice de masa moleculară este dată de relația $[\eta] = 6{,}31 \cdot 10^{-5}M^{0{,}8}$, pentru copolimeri ai fluorurii de viniliden cu hexafluoropropilenă, în metiletilcetonă la 60°C. Reactivitatea **c.f.** (distrucția termică, scindarea de HF sau HCl cu baze) este dată de prezența grupelor $-CH_2-$ și în urma unor astfel de reacții se formează în catenă duble legături (izolate sau conjugate) ce pot participa ulterior la reacții (inclusiv vulcanizare). **C.f.** dehidrohalogenat este mai stabil termic, dar mai puțin rezistent la termooxidare. **C.f.** nu reacționează cu apa și reacționează lucet cu bazele (excepție NH_3 lichid) la temperatura camerei,

Tabelul 1

Proprietățile fizice ale unor cauciucuri fluorurate

Proprietăți	Copolimer al fluorurii de viniliden		
	trifluoro-cloroetilenă	hexafluoro-propilenă	perfluoro-metilvinil eter
Masa specifică, g · cm^{-3}	1,84	1,83	1,85
Masa moleculară medie	10^6	10^5	10^6
Temperatura, °C			
vitrifiere	−18	−20	−40
casanță	−45	−45	−57
distrucție termică	310	360	375
Rezistivitatea electrică de volum, Ω · cm^{-3}	$2{,}5 \cdot 10^{12}$	$1{,}4 \cdot 10^{13}$	$1{,}0 \cdot 10^{13}$
Tangenta unghiului de pierderi în dielectric	0,02	0,02	0,04
Permeabilitatea la gaze [1], m^2(s · N · m^{-2})$^{-1}$			
O_2	—	$11{,}1 \cdot 10^{-13}$	—
N_2	—	$3{,}4 \cdot 10^{-13}$	—
Solubilitatea în:			
— cetone, esteri	solubil		
— apă, alcooli, hidrocarburi	insolubil		

[1] Determinat pe cauciuc vulcanizat

dar peste 150°C atacul este sensibil. **C.f.** reacționează relativ ușor cu aminele. Față de căldură, acțiune termooxidantă, radiație UV, **c.f.** prezintă rezistență foarte bună. **C.f.** sînt rezistente la foc: ard numai în flacără, nu întreține arderea, se sting la îndepărtarea flăcării. Rezistența la radiații de înaltă energie nu este prea mare.

Obținere. **C.f.** se obțin prin copolimerizare radicalică în emulsie, folosind ca inițiator persulfat de amoniu sau sisteme redox (de ex. persulfat de potasiu cu bisulfit de sodiu). Pentru emulsionare trebuie utilizate tenside care nu conțin hidrogen mobil ce ar putea participa la reacții de întrerupere de lanț (de ex. perfluorooctoat de amoniu). Polimerizarea se conduce la temperatura camerei sau la cca 100°C. Cauciucul se separă sub formă pulverulentă, prin congelare sau prin coagulare cu electrolit și se usucă. Sînt descrise și procedee de polimerizare în masă sau în soluție. Produsul tehnic se prezintă sub forma unei pulberi de culoare albă pînă la crem, inodor, cu bună stabilitate la depozitare.

Compoziții. În compozițiile de **c.f.** se folosesc drept șarje negru de fum MT sau SRF, grafit, silice activă, silicați, CaF_2, azbest în proporție relativ mică, de 15—35 p (părți masă — se va utiliza și în continuare). Compozițiile șarjate cu negru de fum se prelucrează ușor prin extrudere; cele cu șarje minerale sînt mai rigide dar au stabilitate superioară în medii agresive. Șarjele influențează modulul, rezistența la abraziune și comportarea la temperatură ridicată. Plastifianții reduc stabilitatea termică și chimică a vulcanizatelor și se utilizează (de ex. 7—12 p dioctilsebacat) numai atunci cînd este necesar să se îmbunătățească comportarea la temperatură scăzută. Plastifianții care asigură cele mai bune performanțe sînt oligomerii fluorurați (de ex. Viton LM). Agenții de vulcanizare cei mai utilizați sînt: amine polifuncționale și derivații lor, peroxizi organici, complecși metalici (1—5 p), asociați cu acceptori ai acizilor halogenați, cum sînt MgO, CaO, ZnO, PbO (8—15 p). Reducerea tendinței de prevulcanizare la vulcanizarea cu amine se realizează cu ditioli; în cazul vulcanizării cu peroxizi se utilizează ca retarder disalicilalpropilendiamina și se introduc coagenți de vulcanizare (plastifianți reactivi) cu structură nesaturată

(de ex. *N,N*-metilen-*bis*-acrilamină, dialiltereftalat, *bis*-dialilamida acidului tereftalic). În compoziţii, şarjele minerale au tendinţa de a întîrzia iar negrul de fum de a accelera vulcanizarea. Vulcanizarea se poate realiza şi cu radiaţii de înaltă energie. Compoziţiile pe bază de **c.f.** se prelucrează pe utilaje obişnuite, ţinînd seama că, datorită viscozităţii mari, se produce încălzire mai puternică şi mărimea şarjei trebuie redusă corespunzător (cu 30—50%) iar răcirea trebuie intensificată. Pe valţ se recomandă să se lucreze cu raportul de fricţie 1:1,25, fără a depăşi temperatura de 50—70°C, pentru a evita lipirea de role şi prevulcanizarea. Extruderea compoziţiilor cu viscozitate obişnuită se realizează pe extrudere cu un melc; pentru compoziţii cu viscozitate mare se recomandă extruder cu doi melci. La calandrare se recomandă ca temperatura rolei superioare să nu depăşească 90°C, iar temperatura rolei medii să fie 50—65°C. Contracţia semifabricatelor este mare, putînd atinge 25—30%. Compoziţiile **c.f.** se formează şi se vulcanizează atît prin presare cît şi prin injecţie, vulcanizarea se face în două stadii: (a) în matriţă (de obicei 30—50 min la 160°C); (b) postvulcanizare în etuvă, în aer, prin încălzire cu viteza 30°C/h şi menţinerea la 200—260°C timp de 7—48 h. Postvulcanizarea ameliorează proprietăţile fizico-mecanice ale vulcanizatelor (mai ales deformarea remanentă la compresie), datorită îndepărtării umidităţii, acizilor halogenaţi şi altor produse care pot scinda reţeaua vulcanizatului. Contracţia la vulcanizare a compoziţiilor pe bază de **c.f.** este relativ mare (mai mare la vulcanizarea cu peroxizi decît la vulcanizarea cu amine).

Proprietăţi şi utilizări ale **c.f.** *vulcanizate.* Proprietăţile **c.f.** vulcanizate depind de natura copolimerului dar şi de receptura compoziţiei (tabelul 2). Sub aspectul păstrării

Tabelul 2

Principalele proprietăţi fizico-mecanice ale cauciucurilor fluorurate vulcanizate

Proprietăţi	Copolimer al fluorurii de viniliden cu			
	Tetrafluoroetenă [1]	Hexafluoropropenă [1]	Perfluorometilvinil eter	
			şarjat cu negru de fum [1]	şarjat cu silice activă [2]
Rezistenţa la tracţiune, MPa	20—30	15—20	12—16	18—25
Alungirea la rupere, %	120—180	120—160	150—200	250—350
Alungirea remanentă, %	2—5	2—5	5—8	5—10
Rezistenţa la sfîşiere, kN/m	25—40	25—35	40—50	30—40
Duritatea Shore A	74—80	75—80	70—80	70—80
Elasticitatea la şoc, %	5—7	5—7	18—28	18—25

Recepturile de testare (părţi masă): [1] cauciuc fluorurat—100; negru de fum SRF — 15; MgO — 15; agent de vulcanizare aminic — 3. [2] cauciuc fluorurat — 100; silice activă — 30; ZnO — 10; peroxid de benzoil — 3.

proprietăţilor în timp, la temperatură ridicată, **c.f.** se apropie de cauciucul siliconic (dar valorile indicatorilor la temperatură ridicată sînt mai mici). Rezistenţa la abraziune este satisfăcătoare. Durata în exploatare este limitată, de obicei, de deformarea remanentă la compresie. Vulcanizatele pe bază de **c.f.** sînt stabile la intemperii, ozon, radiaţie solară, microorganisme; ele depăşesc toate celelalte cauciucuri în privinţa rezistenţei la uleiuri, carburanţi, solvenţi, acizi, apă oxigenată şi alţi agenţi oxidanţi (tabelul 3). Vulcanizatele obţinute cu radiaţii sau cu peroxizi sînt mai rezistente

Tabelul 3

Rezistenţa cauciucurilor fluorurate vulcanizate la diferiţi agenţi agresivi

Mediul	Comportarea	Mediul	Comportarea
Compuşi anorganici		Benzen	R
Apă	R	Benzină	R
Vapori de apă	R	Cloroform	L
HCl 37%	R	Dicloroetan	L
HNO_3 96%	R	Eter etilic	N
H_2SO_4 98%	R	Lampant	L
Cl_2 uscat	R	Metanol	N
NaOH	L	Piridină	N
		Tetraclorură de carbon	R
Compuşi organici		Tricrezilfosfat	N
Acetonă	N		
Acid acetic glacial	N		
Acrilonitril	R		
Alcool etilic	R		
Anilină	L		

(R = rezistă; L = rezistenţă limitată; N — nu rezistă)

la acizi, pe cînd cele vulcanizate cu amine sînt mai rezistente la uleiuri şi carburanţi. **C.f.** sînt cauciucuri cu utilizări speciale, destinate realizării produselor care trebuie să prezinte siguranţă deosebită la temperatură ridicată în medii agresive: garnituri şi membrane, tuburi şi furtunuri, acoperiri anticorosive, izolaţii de cabluri. Sin. *Fluorocauciuc.*

Bibl.: Montermoso, J. C., *Rubber Chem. Technol. 34* (1961), p. 1521; Galil-Ogli, F. A., Novikov, A. S., Nudelman, Z. N., *Florkauciuki i rezini na ih osnove*, Himiia, Moskva, 1966; Soós, I., *Fluorkaucsuk általános jellemzése*, Taurus OGV, Budapesta, 1970; Wall, L.A. (ed.), *Fluorpolymers*, Wiley, New York, 1972; Arnold, R.G., Barney, A.L., Thompson, D., *Rubber Chem. Technol. 46* (1973), p.619; Sokolov, S.V., Dolgopolski, I.M. *Florkauciuki*, cap. 25, în *Sinteticeskii kauciuk* I.V. Garmonov (redactor) Himiia, Leningrad, 1983.

CAUCIUC IZOPRENIC, produse obţinute prin polimerizarea stereospecifică a izoprenului. Cauciucul natural, gutaperca, balata şi altele sînt produse naturale cu structură poliizoprenică (v. *Cauciuc natural*, *Gutapercă*).

Producţia industrială a **c.i.** a început în anul 1958 în S.U.A. şi în anul 1964 în U.R.S.S. În ţara noastră s-au desfăşurat ample lucrări de cercetare fundamentală şi aplicativă în domeniul **c.i.** sub îndrumarea acad.dr.ing. Elena Ceauşescu, în cadrul Institutului Central de Chimie, ajungîndu-se la importante dezvoltări tehnologice; producţia industrială a început în anul 1976.

Structură şi proprietăţi. Macromoleculele **c.i.** sînt constituite în principal din unităţi *cis*-1,4 (I) şi un număr redus de unităţi *trans*-

I II III

1,4 (II) şi 3,4 (III) C.i. cu cel mai mare conţinut de unităţi *cis*-1,4 se obţine prin polimerizarea cu catalizatori complecşi Ziegler-Natta (94—97% unităţi *cis*-1,4; 2—4% unităţi *trans*-1,4; 1—2% unităţi 3,4); cu compuşi litiu-organici sau cu litiu metalic se obţine c.i. cu un conţinut ceva mai redus de unităţi *cis*-1,4 (89—92% unităţi *cis*-1,4; 1—2% unităţi *trans*-1,4; 6—7% unităţi 3,4); după unii autori, cauciucul natural şi c.i. stereoregulate nu conţin unităţi *trans*-1,4, dar produsele sintetice conţin 2—3% unităţi *cis*-1,4 adiţionate cap-la-cap şi coadă-la-coadă. C.i. este un polimer amorf la temperatura camerei, cu masa specifică 0,91—0,92 $g \cdot cm^{-3}$, cu temperatura de vitrifiere cca —70°C; asemenea cauciucului natural, c.i. cristalizează la temperaturi scăzute sau prin întindere; viteza de cristalizare scade odată cu conţinutul de unităţi *cis*-1,4 în macromoleculă. Masa mol. medie viscozimetrică a c.i. industriale este în domeniul $(55...100) \cdot 10^4$, pentru cele obţinute cu catalizatori complecşi şi cu indicele de polidispersie $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1{,}15—1{,}30$, iar pentru cele obţinute cu compuşi litiu-organici este de ordinul $250 \cdot 10^4$ şi cu distribuţie mai îngustă. Datele prezentate de alţi autori pentru $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ şi $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ diferă, dar există concordanţă în părerea că distribuţia maselor moleculare este mai largă pentru cauciucul natural decît pentru c.i. sintetic. C.i. polimerizat cu alchil-litiu este practic liniar; ramificarea mai mare observată uneori pentru cauciucul natural decît pentru c.i. polimerizat cu catalizatori complecşi se poate datora unei reticulări labile, de mică densitate. C.i. sintetic are un conţinut de substanţe ne-cauciuc mai mic decît cauciucul natural, constînd în urmele provenite din sistemul catalitic, antiaglomerantul şi stabilizatorul introduşi după sinteză. C.i. se dizolvă în ciclohexan, benzen, tetraclorură de carbon, cloroform, sulfură de carbon; nu se dizolvă în alcooli şi cetone; este stabil la apă dar nu rezistă la acţiunea acizilor şi bazelor concentrate. Permeabilitatea la gaze este asemănătoare cu a cauciucului natural. Sub acţiunea tioacizilor, catalizatorului complex de polimerizare, a radiaţiei, c.i. suferă izomerizare *cis-trans*, însoţită în unele cazuri de ciclizare şi structurare (cu scăderea corespunzătoare a nesaturării). Pentru ciclizarea c.i. se pot utiliza P_2O_5 sau $SnCl_4$ (v. *Ciclizarea cauciucurilor*). La clorurare se obţin produse utilizabile pentru acoperiri, vopsele, îmbinări cauciuc-metal (v. *Clorurarea polimerilor*). Hidrogenerarea c.i. este însoţită de creşterea temperaturii de vitrifiere şi a cristalinităţii (v. *Hidrogenarea cauciucurilor*). C.i. poate participa la numeroase reacţii mecanochimice ca şi cauciucul natural. Structura nesaturată a c.i face să sufere distrucţie intensă în condiţii termooxidante (accelerată de prezenţa urmelor din unele metale cu valenţă variabilă — Cu, Fe, Mn etc.), sau sub acţiunea ozonului. Pentru prevenirea degradării în timpul depozitării, în c.i se introduc stabilizatori în proporţie de 0,3—1,5 p (p—părţi masă la 100 părţi masă de cauciuc).

Obţinere. Polimerizarea se realizează în pentan, hexan, heptan sau alte hidrocarburi saturate; izopentanul este un solvent foarte convenabil, deoarece soluţia de poliizopren are viscozitate mică. Cerinţele faţă de puritatea monomerului şi solventului sînt deosebit de severe deoarece dienele (în special ciclopentadiena), alenele, acetilenele, formaldehida, dimetilformamida, mercaptanii etc. reduc viteza de polimerizare şi/sau influenţează în mod puternic defavorabil caracteristicile c.i. rezultat. Polimerizarea cu compuşi litiu-organici se realizează în izopentan sau ciclohexan la 50—60°C şi o concentraţie de 15—20% monomer, atingîndu-se o conversie peste 90% în 4—5 h. Concentraţia catalizatorului şi temperatura de polimerizare influenţează viteza reacţiei, microstructura şi masa moleculară a c.i. obţinut. La polimerizarea cu sistem catalitic heterogen pe baza complecşilor titanului, structura şi modul de obţinere a sistemului catalitic sînt de primă importanţă pentru productivitatea procesului şi calitatea produsului (v. *Polimerizarea stereospecifică*); de aceea, calitatea sistemului catalitic se controlează după compoziţia fazei lichide sau solide, după caracteristici electrochimice sau magnetice, asigurîndu-se nivelul calitativ şi uniformitatea necesare. Procesul tehnologic are următoarele etape principale (fig. 1): 1) uscarea şi purificarea solventului; 2) pregătirea sistemului catalitic; 3) polimerizarea într-o baterie de reactoare de polimerizare prevăzute cu răcire şi agitare eficientă (căldura de polimerizare a izoprenului este 1050 $J \cdot g^{-1}$; agitarea trebuie să asigure un bun transfer termic şi să prevină depunerea de polimer pe pereţii reactorului); concentraţia izoprenului este cca 15% (faţă de izopentan) iar a sistemului catalitic de cca 1,5% (faţă de monomer); temperatura de polimerizare este de 20—40°C iar durata pentru depăşirea unei conversii de 90% este de 2—6 h; 4) stoparea polimerizării prin dezactivarea sistemului catalitic şi transformarea lui în produse solubile în apă (cu alcooli, acizi, amine etc.) prin amestecarea eficientă a soluţiei de polimer cu dezactivatorul, de exemplu într-un vas cu două agitatoare Z; produsele rezultate trebuie spălate imediat şi eficient deoarece, în caz contrar, provoacă procese de structurare a c.i.; 5) separarea polimerului din soluţie se face prin precipitare cu un nesolvent sau (mai frecvent) prin aşa-numita degazare apoasă care constă în emulsionarea soluţiei de polimer în apă, prin barbotare de abur, coagularea concomitent cu introducerea unui antiaglomerant pentru particulele formate (stearat de zinc sau calciu), striparea solventului în condiţii bune de agitare şi transfer termic de la aburul viu ce barbotează; 6) separarea particulelor de cauciuc, spălarea lor, din nou separarea, uscarea şi presarea în baloţi; uscarea se poate face în uscător cu bandă (temperatura maximă 100—110°C) sau în uscător cu melc. În soluţia sau în emulsia de polimer se introduc stabilizatorii (sub formă de soluţie), de obicei antioxidanţi care nu pătează, dar în unele sorturi se introduc şi stabilizatori aminici (mai eficienţi, dar care pătează). Produsul finit trebuie să fie practic lipsit de gel (93—99% solubil în benzen), cu un conţinut de cenuşă de max. 0,6% (Cu — max. 0,0003; Fe — max. 0,005), un extract acetonic de 2,5—3,5% şi umiditatea maxim 0,5%; sorturile se disting după viscozitate.

Tipuri şi mărci. C.i. polimerizat cu sistem complex Ti/Al — Carom IR (R.S. România), SKI (U.R.S.S.), Europrene IP (Italia), Natsyn, Ameripol SN (S.U.A.), Nipol IR (Japonia); c.i. polimerizat cu alchil-litiu-Cariflex IR (Olanda, S.U.A). Se produc şi sorturi extinse cu ulei naftenic precum şi sorturi speciale (din cele polimerizate cu alchil-litiu) pentru fabricarea de produse medicinale sau care vin în contact cu alimentele.

Compoziţii. C.i. poate fi plasticat (masticat) asemănător cauciucului natural, dar în mod normal acest lucru nu este necesar, c.i. putînd fi ales de viscozitatea necesară şi asigurînd în acest fel importante economii (energie, investiţii, manoperă) în prelucrare. C.i. este uşor miscibil, la scară macroscopică, cu numeroase alte cauciucuri (natural, butadienic, butadien-stirenic, etilen-propilenic, butadien-nitrilic, cloroprenic etc.) şi astfel de asocieri se practică frecvent pentru considerente tehnice şi/sau economice. Şarjele cele mai utilizate sînt diferitele tipuri de negru de fum (30—60p): HAF şi ISAF asigură vulcanizate cu modul înalt şi rezistenţă bună la abraziune, GPF şi FEF asigură prelucrare uşoară şi contracţie redusă a semifabricatelor; elasticitatea la ricoşare a vulcanizatelor scade în ordinea FEF > HAF > ISAF > MPC. Pentru compoziţii albe şi colorate se utilizează şarje minerale (30—80 p): silice activă, diferite sorturi de caolin şi de cretă, ZnO, TiO_2 etc. Efectul ranforsant cel mai pronunţat îl are silicea activă care însă necesită şi completarea grupei de vulcanizare cu activatori speciali (glicerină, etilenglicol, polietilenglicol, trietanolamină etc.). Plastifianţii se introduc în proporţii mai mici decît în cauciucul natural (5—15 p), cei mai utilizaţi fiind uleiurile aromatice care asigură un complex optim de proprietăţi fizico-mecanice ale compoziţiilor şarjate cu negru de fum. Pentru alte scopuri (dispersarea mai uşoară a ingredientelor, asigurarea aderenţei la confecţie etc.) se utilizează ca plastifianţi şi colofoniul,

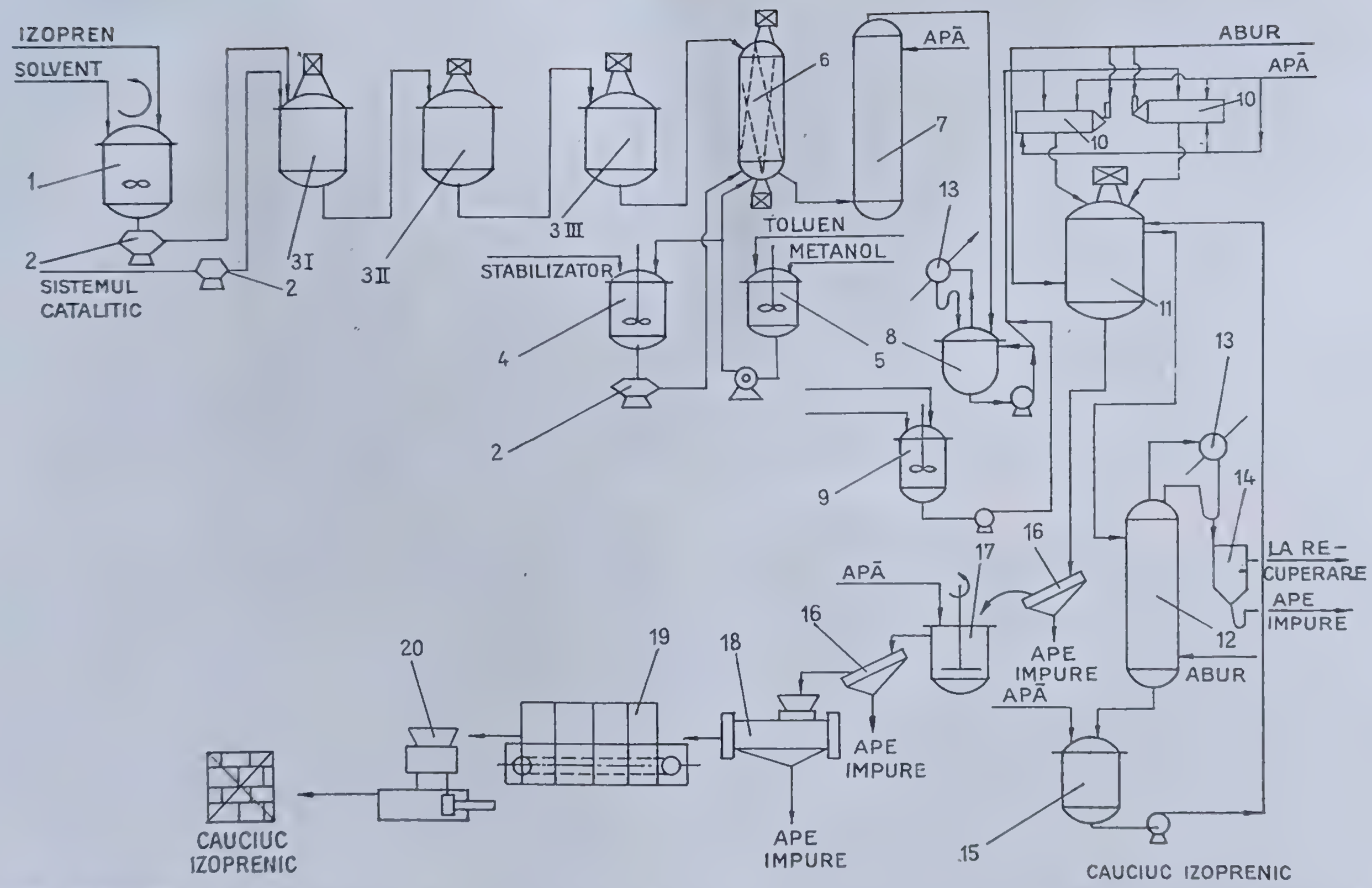


Fig. 1. Schema tehnologică de fabricare a cauciucului izoprenic cu catalizator complex Ti/Al : *1* — vas de pregătire a masei de reacție ; *2* — pompe dozatoare ; *3* — reactoare de polimerizare ; *4* — vas pentru pregătirea soluției de stabilizator ; *5* — vas pentru pregătirea dezactivatorului ; *6* — amestecător ; *7* — coloană de spălare ; *8* — vas de uniformizare ; *9* — vas de pregătire a antiaglomerantului ; *10* — amestecătoare pentru formarea de granule coagulante ; *11* — degazator ; *12* — coloană de stripare ; *13* — condensator ; *14* — decantor ; *15* — vas colector de suspensie de granule coagulate ; *16* — filtru ; *17* — vas de spălare ; *18* — storcător cu melc ; *19* — uscător cu bandă ; *20* — instalație de presat și ambalat.

răşini cumaron-indenice, răşini de petrol etc.. Pentru asigurarea durabilităţii produselor, în compoziţiile pe bază de c.i. este totdeauna necesar să se introducă antioxidanţi (amine aromatice secundare, fenoli cu împiedicare sterică etc.), antiozonanţi chimici (derivaţi *N,N'*-disubstituiţi ai *p*-fenilendiaminei) şi antiozonanţi fizici (ceruri protectoare). Agentul de vulcanizare cel mai utilizat este sulful (1—3 p) care poate fi înlocuit parţial sau total cu donori de sulf (tetrametil-tiuramdisulfură, ditiodimorfolină). Pentru accelerarea vulcanizării se utilizează compuşi din clasa tiuramilor, tiazolilor, sulfenamidelor, de obicei în proporţie mărită (cu cca 10 %) faţă de cauciucul natural. Utilizarea sulfenamidelor asigură cea mai mare siguranţă în prelucrare (timp de scorcing lung), concomitent cu proprietăţi superioare ale vulcanizatelor. Mărirea raportului accelerator/sulf şi înlocuirea (parţială sau totală) a sulfului cu donor de sulf permite realizarea de vulcanizate cu rezistenţă mai bună la degradare termooxidantă şi deformare remanentă la compresie mai mică. Sistemul cu sulf şi accelerator trebuie asociat cu activatorii corespunzători (uzual — ZnO şi acizi graşi), iar dacă este nevoie, cu un retarder de prevulcanizare. Vulcanizarea se poate realiza şi cu peroxizi sau cu răşini alchilfenol-formaldehidice, dar vulcanizatele obţinute au proprietăţi fizico-mecanice mai slabe. Compoziţiile pe bază de c.i. se realizează în malaxor sau pe valţ; pentru a preveni fenomenele de distrucţie, temperatura la prelucrarea pe valţ se situează la 70 — 80°C, iar în malaxor la 95—120°C (la realizarea compoziţiilor cu modificatori de tip nitrozo se lucrează la 120 — 130°C). Compoziţiile se pot executa într-o singură etapă; dacă însă se ating temperaturi prea ridicate (compoziţiile şarjate puternic) este recomandabil ca grupa de vulcanizare să se introducă într-o a doua etapă (tot în malaxor sau pe valţ), după repausul tehnologic corespunzător. Comportarea la extrudere, calandrare, formare se aseamănă cu aceea a cauciucului natural. Adeziunea compoziţiilor de c.i. polimerizat cu catalizatori complecşi este apropiată de a cauciucului natural; în cazul c.i. polimerizat cu alchillitiu este mai redusă. C.i. polimerizat cu catalizatori complecşi are o bună curgere, ceea ce îl recomandă la prelucrarea prin injecţie. Temperatura de vulcanizare nu trebuie să depăşească 150°C, pentru a preveni înrăutăţirea proprietăţilor vulcanizatelor prin fenomene nedorite de reversie. Una din principalele probleme în prelucrarea c.i. o constituie coeziunea (rezistenţa în crud) insuficientă a compoziţiilor nevulcanizate: 0,2 — 0,4 MPa faţă de 1,5 — 2 MPa în compoziţii similare pe bază de cauciuc natural. Înlăturarea acestui inconvenient se urmăreşte prin modificări executate asupra polimerului după terminarea sintezei şi îndepărtarea sistemului catalitic; în practică însă s-a extins utilizarea modificatorilor cu structură de nitrozoderivaţi (de ex. *N*,4-dinitrozo-*N*-metilanilină) care se introduc la amestecare în proporţia de 0,3 — 0,7 p şi asigură o creştere importantă a coeziunii compoziţiilor şarjate cu negru de fum concomitent cu creşterea modulului şi elasticităţii dinamice a vulcanizatelor.

Proprietăţi şi utilizări ale **c.i.** *vulcanizate.* Compoziţiile pe bază de **c.i.** cristalizează la întindere (fenomenul este cu atît mai pronunţat cu cît este mai mare conţinutul de unităţi *cis*-1,4), ceea ce asigură indicatori fizico-mecanici superiori; se utilizează însă, practic în exclusivitate, compoziţii şarjate. Proprietăţile compoziţiilor şarjate şi nesarjate ale c.i. sînt apropiate de ale cauciucului natural (tabelul 1); vulcanizatele pe bază de c.i. prezintă modul mai mic la tracţiune, elasticitate ceva mai redusă, dezvoltare de căldură mai mare la comprimări repetate decît aceleaşi compoziţii şarjate pe bază de cauciuc natural. O comparaţie cu celelalte cauciucuri de utilizare generală, într-o reţetă cu 50 p negru de fum HAF, se prezintă în tabelul 2. Proprietăţile dielectrice ale c.i., lipsit de impurităţi solubile în apă, sînt comparabile cu ale cauciucului natural: rezistivitatea de volum $3{,}4 \cdot 10^{14}$ $\Omega \cdot cm$, permitivitatea dielectrică — 3, 8, tangenta unghiului de pierderi în dielectric — 0,011, rezistenţa la străpungere — 36 $kV \cdot mm^{-1}$. Vulcanizatele pe bază de c.i. rezistă la

Tabelul 1

Proprietăţi tipice pentru compoziţii şarjate vulcanizate pe bază de cauciuc izoprenic

Proprietăţi	Cauciuc		
	Izoprenic cu 97 % unităţi *cis*-1,4	Izoprenic cu 92 % unităţi *cis*-1,4	Natural tip SMR 5
Modulul la 300 % alungire, MPa	12,7	10,7	15,5
Rezistenţa la tracţiune, MPa	30,7	25,8	31,7
Alungirea relativă la rupere, %	575	570	550
Duritatea IRHD	65	65	67
Rezistenţa la sfîşiere, $N \cdot mm^{-1}$			
la 20°C	14	10	17
la 100°C	10	6	26
Rezistenţa la abraziune (relativă faţă de cauciucul natural)	81	64	100
Rezilienţa, %			
la 20°C	67	69	69
la 100°C	84	85	81
Rezistenţa la degradare termooxidantă, indicatori după menţinere 72 h la 100°C:			
— rezistenţa la tracţiune, MPa	16,8	9,8	16,9
— alungirea relativă la rupere, %	340	250	280

Reţeta de testare (părţi masă): cauciuc — 100; negru de fum ISAF-HS—45; ulei înalt aromatic — 4; ceară protectoare — 1; antiozonant — 2; oxid de zinc — 5; acid stearic — 3; ciclohexilbenztiazilsulfenamidă — 0,5; sulf — 2,5.

Tabelul 2

Proprietăţi tipice ale compoziţiilor vulcanizate ale unor cauciucuri de utilizare generală (şarjate cu 50 p negru de fum HAF)

Proprietăţi	Cauciuc			
	Izoprenic cu 97% unităţi *cis*-1,4	Natural	Butadien-stirenic tip 1500	Butadienic cu 90 % unităţi *cis*-1,4
Modulul la 300 % alungire, MPa	11,5	14	11,8	9,1
Rezistenţa la tracţiune, MPa	25	27,7	26	20
Alungirea relativă la rupere, %	520	550	550	500
Duritatea Shore A	56	63	58	56
Rezistenţa la sfîşiere, $N \cdot mm^{-1}$	68	107	57	54
Rezilienţa Yerzley, %	71	72	60	74
Dezvoltare de căldură la comprimări repetate, °C	19	18	24	18

apă, etanol, acetonă, dar nu rezistă la acizi şi baze minerale, hidrocarburi alifatice şi aromatice, produse clorurate, uleiuri minerale, carburanţi. Producţia de c.i. s-a dezvoltat complementar cu producţia de cauciuc natural şi se utilizează practic în aceleaşi compoziţii, atît singur cît şi în asociere cu alte cauciucuri. Principalul utilizator este industria de anvelope, unde se utilizează în compoziţii de bandă de rulare, flancuri, carcasă, breker şi în camere de aer. De asemenea, cantităţi importante se consumă în fabricarea de articole tehnice (benzi transportoare, furtunuri, garnituri etc.), în producţia încălţămintei şi altor bunuri de consum, precum şi în fabricarea ebonitei. Sorturi speciale se utilizează în industria

electrotehnică iar altele în fabricarea de produse medicinale, în produse destinate să vină în contact cu alimentele sau medicamentele.

Bibl.: * * * *Polimerizaţiia izoprena s kompleksnîmi katalizatorami*, Himiia, Leningrad, 1964; Forman, L.E., *Elastomers by Alkali Metal Containing Catalysts*, cap. 6, în *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*, Part II, de J. P. Kennedy şi E.G.M. Törnqvist (ed.), Interscience, New York, 1969; Natta, G., Pori, L., *Elastomers by Coordinated Anionic Macchanism*, cap. 7, în *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*, Part II, de J. P. Kennedy şi E.G.M. Törnqvist (ed.), Interscience, New York, 1969; Kirpicinikov, P.A., Averko-Antonovici, L.A., Averko-Antonovici, Iu.O., *Himiia i tehnologhiia sinteticeskogo kauciuka*, Himiia, Leningrad, 1970; * * * *Mejdunarodnîi simpozium po izoprenovomu kauciuku*, Moskva, 1972; Ceauşescu, Elena, *Cercetări în domeniul sintezei şi caracterizării compuşilor macromoleculari*, Ed. Academiei R.S. România, Bucureşti, 1974; Volintiru, T., Ivan, G., *Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974; Cooper, W., *Polydienes by Coordination Catalysts*, cap. 2, în *The Stereo Rubbers* de W. M. Saltman (ed.), J. Wiley, New York, 1977; Duck, E. W., Locke, J. M., *Polydienes by Anionic Catalysts*, cap. 4, în *The Stereo Rubbers* de W. M. Saltman (ed.), J. Wiley, New York, 1977; Ceauşescu, Elena, *Polimerizarea stereospecifică a izoprenului*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1979; Schoenberg, E., Marsh, M. A., Walters, S. J., Saltman, W. M., *Rubber Chem. Technol.*, *52* (1979), p. 526; Ceauşescu Elena, *Noi cercetări în domeniul compuşilor macromoleculari*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1981; Shuttleworth, M. J., Watson, A. A., *Synthetic Polyisoprene Rubbers*, cap. 8, în *Developments in Rubber Technology*. 2. *Synthetic Rubbers* de A. Whelan şi K. S. Lee, Applied Science, Londra, 1981; Kormer, V. A., Vasiliev, V. A., *Poliizopren*, cap. 9, în *Sinteticeskii kauciuk*, I. V. Garmonov (redactor), ediţia a 2-a, Himiia, Leningrad, 1983; Estrin, A. S., *Modifiţirovannîe dienovîe elastomerî*, cap. 10, în *Sinteticeskii kauciuk*, I. V. Garmonov (redactor), ediţia a 2-a, Himiia, Leningrad, 1983; Ceauşescu, Elena, *Cercetări în chimia şi tehnologia polimerilor*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1983.

CAUCIUC LICHID, oligomeri liniari ce se prezintă sub formă de lichide vîscoase care, în urma procesului de reticulare (întărire, vulcanizare), se pot transforma în materiale asemănătoare cauciucurilor vulcanizate. Primul c.l. a fost obţinut (1923) prin depolimerizarea cauciucului natural; în prezent se pot sintetiza oligomerii corespunzători practic pentru toate cauciucurile produse industrial dar au căpătat dezvoltare următoarele grupe de c.l.: carbocatenare, polisulfurate, silicorganice şi uretanice.

C.l. *carbocatenare*. Se produc şi se utilizează c.l. carbocatenare cu diferite structuri, cele mai numeroase fiind homopolimerii sau copolimerii butadienei. Această grupă se subîmparte în c.l. carbocatenare fără grupe funcţionale (tabelul 1) şi cu grupe funcţionale terminale (tabelul 2). Metodele de sinteză a c.l. carbocatenare fără grupe reactive terminale sînt asemănătoare celor folosite în cazul obţinerii polimerilor înalţi corespunzători; la metodele de sinteză se adaugă şi metodele de obţinere prin distrucţia controlată a polimerilor înalţi (prin reacţii de depolimerizare, mecanochimice, de metateză), c.l. cu grupe terminale reactive la ambele capete, datorită posibilităţilor lor de reacţie, se mai numesc c.l. *polimerizabile*, *prepolimeri*, *forpolimeri*, *polimeri telechelici*. C.l. carbocatenare cu grupe terminale reactive se sintetizează mai ales prin polimerizare radicalică sau anionică. În cazul polimerizării radicalice se folosesc proporţii mărite fie de iniţiatori bifuncţionali (de ex.: acid 4,4′-azobis (4-cianovalerianic), acid 3,3′-azobis (3-cianobutiric), 2,2′-azobis (5-hidroxi -2-metil-valero-nitril), di-(3-carboxipropionil)peroxid, di(4--carboxibutanoil)peroxid, di(metoxicarbonil)peroxid etc.), fie de agenţi de transfer de lanţ cu cel puţin două grupe funcţionale şi cu constantă mare de transfer (telogeni). Procesul sintetizării oligomerilor α,ω-bifuncţionali prin polimerizare anionică presupune următoarele stadii principale: sinteza compusului organometalic bifuncţional, polimerizarea dienei cu formarea unui polimer „viu" avînd la ambele capete atomi de metal alcalin, reacţia polimerului „viu" cu un compus adecvat pentru a substitui metalul şi a introduce grupa reactivă dorită. Şi pentru obţinerea c.l. cu grupe terminale reactive se pot practica unele metode de distrucţie controlată a polimerilor înalţi (reacţii mecanochimice, ozonoliză). Tehnologia de obţinere a c.l. carbocatenare este principial asemănătoare cu cea practicată pentru po-

Tabelul 1

Principalele caracteristici ale cauciucurilor lichide carbocatenare fără grupe funcţionale

Denumirea comercială (ţara)	Compoziţia	Masa mol. $\times 10^{-3}$	Viscozitatea, Pa·s (temp. °C)	Conţinutul de unităţi			Procedeul de polimerizare[1]
				cis-1,4	*trans*-1,4	1,2	
Lithene (S.U.A.; Anglia)	butadienă	0,9—20	0,3—40(25)	10—35	15—45	15—60	A
Ricon (S.U.A.)	butadienă	2	—	—	—	cca 70	A
Nisso (Japonia)	butadienă	1—6	0,5—90(45)	—	—	cca 90	A
Buna-32 (R.D. Germană)	butadienă	--	8—10(80)	—	—	43—72	A
SKBS-N (U.R.S.S.)	butadienă	—	35—45(50)	6—25	16—35	40—78	A
SKDJ (U.R.S.S.)	butadienă	1,5—10	1,5—4(65)	0—5	65—77	23—30	R
Polyöl Hüls (R.F. Germania)	butadienă	1,4—3	0,7—3(20)	65—80	20—35	1	S
NMPB (U.R.S.S.)	butadienă	35—38	700—800(50)	82—85	—	—	S
SKDH-N (U.R.S.S.)	butadienă	1,5—3	0,6—3(20)	70—80	20—30	1—2	S
Flosbrene 25 (S.U.A.)	butadienă : stiren (75 : 25)	2—15	40—800(25)	—	—	—	R
SKS-30RPJ (U.R.S.S.)	butadienă : stiren (73 : 27)	2—14	2,4—50(65)	17	63	20	R
SKDP-N (U.R.S.S.)	butadienă : piperilenă (42 : 58)	1,2—3,5	2,5—16(25)	18—28	58—62	15—20	R
SKP-50J (U.R.S.S.)	butadienă : piperilenă (54 : 46)	—	1,5—3(65)	—	—	—	R

[1] A — anionică; R — radicalică, în emulsie; S — stereospecifică.

Tabelul 2

Principalele caracteristici ale unor cauciucuri lichide carbocatenare cu grupe funcţionale terminale

Denumirea comercială (ţara)	Monomerii	Grupele funcţionale	Masa mol. $\times 10^{-3}$	Viscozitatea, Pa·s (temp. °C)	Funcţionalitatea	Procedeul de obţinere[1]
Poli-VD (S.U.A.)	butadienă	—OH	2,5—3,5	17—27(30)	2,5—2,8	R
HC-434 (S.U.A.)	butadienă	—COOH	3,6—3,8	23—25(25)	1,9—2,3	R
Butarez CT (S.U.A.)	butadienă	—COOH	3,7—3,9	25—35(25)	—	A
Butarez HT (S.U.A.)	butadienă	—OH	3,5—3,8	5—8(25)	—	A
Telogen (S.U.A.)	butadienă	—OH	1,9	19(25)	—	T
		—COOH	1,9	46(25)	—	T
XPRD-B241 (Canada)	butadienă	—CH=CH_2 —CH_2Br	3,8—14	70—1400(25)	—	T
Hycar CTB (S.U.A.)	butadienă	—COOH	4,8	39(25)	2	R
Hycar HTB (S.U.A.)	butadienă	—OH	—	—	—	R
Poly-BDCS (S.U.A.)	butadienă : stiren	—OH	2,8—3,3	17,5—27,5	2,5—2,8	R
Utrez (S.U.A.)	izobutenă : piperilenă	—COOH	2,8	—	1,8	D
Utrezdiol (S.U.A.)	izobutenă : piperilenă	—OH	2,8	—	2	D
Hycar CTBN (S.U.A.)	butadienă : acrilonitril (82 :18)	—COOH	3,2—3,4	125—135(27)	1,8—2,4	R
Hycar CTBN (S.U.A.)	butadienă : acrilonitril (73 :27)	—COOH	3,0	625(27)	1,8	R
Hycar MTBN (S.U.A.)	butadienă : acrilonitril	—SH	1,7	42(27)	—	R
Hycar ATBN (S.U.A.)	butadienă : acrilonitril	—NH_2	—	—	—	R
Hycar VTBN (S.U.A.)	butadienă : acrilonitril	—CH=CH_2	—	—	—	R
Denka LCR (Japonia)						
X, XA	cloropren	—SCOR S	1,5—3,5	4—20(25)	—	R
C	cloropren	—COOH	1,5—5,0	4—50(25)	—	R
CE	cloropren	—COOH —CH—CH_2 O	1,5—2,5	4—8(25)	—	R
H	cloropren	—OH	1,5—2,5	3—6(25)	—	R

[1] A — anionică ; D — distrucţie ozonolitică a copolimerului corespunzător ; R — radicalică ; T — telomerizare

limerii înalţi sintetizaţi prin metode similare ; principala deosebire intervine în faza finală, de separare a **c.l.** Principalele proprietăţi fizice ale unor **c.l.** carbocatenare cunoscute sînt grupate în tabelele 1 şi 2. Corespunzător structurii lor, **c.l.** carbocatenare pot suporta reacţii de hidrogenare, halogenare, oxidare, epoxidare, grefare de monomeri vinilici, reacţie cu anhidridă maleică şi, bineînţeles, reacţiile aferente grupelor funcţionale terminale. **C.l.** fără grupe terminale pot fi reticulate prin reacţii la dubla legătură sau la carbonul metilenic, similar vulcanizării cauciucurilor cu masă moleculară înaltă, fără însă a putea atinge nivelul proprietăţilor fizico-mecanice ale acestora. Reticularea **c.l.** cu grupe funcţionale terminale sau dispuse de-a lungul catenei se realizează, de regulă, cu participarea acestor grupe, obţinîndu-se elastomeri cu proprietăţi fizico-mecanice superioare datorită şi formării unor legături fizice intercatenare. Proprietăţile pot fi ajustate în limite largi prin alegerea naturii, funcţionalităţii, proporţiei agentului de reticulare. Ca agenţi de reticulare pentru oligodiendioli se utilizează frecvent izocianaţi pentru a introduce grupe terminale —NCO (prepolimeri) care reacţionează apoi uşor cu di(poli)oli sau di(poli)amine (v. şi *Cauciuc uretanic*) ; prin reacţia grupelor terminale izocianat cu compuşi heterobifuncţionali se pot introduce grupe terminale epoxidice sau acrilice. Oligodiendihalogenurile se reticulează, de obicei, cu di(poli)amine ; oligomerii cu grupe terminale carboxil se reticulează cu di(poli)epoxizi în prezenţa unor amine terţiare ; oligodiendiaminele şi oligodiendihidrazinele se reticulează cu di(poli)izocianaţi sau di(poli)epoxizi ; oligodiendimercaptanii se reticulează similar oligodiendiolilor. Şarjarea **c.l.** poate ameliora unele proprietăţi şi reduce preţul de cost ; pe de altă parte, introducerea şarjelor active conduce la creşterea viscozităţii, astfel că nu mai este posibilă prelucrarea prin turnare liberă. Metoda de prelucrare a **c.l.** cu cea mai largă perspectivă este formarea în fază lichidă, eventual cu o mică suprapresiune (sub 1 MPa) ; principalul avantaj este economia de energie (de 15—20 ori mai puţină energie), matriţe mai uşoare şi mai ieftine faţă de prelucrarea tradiţională prin injecţie. Pentru compoziţii şarjate, procedeul cel mai eficient de amestecare utilizează valţul de frecat vopsele (cu trei role) sau utilajul special dezvoltat în acest scop de RAPRA (Anglia) ; trebuie observat că, în ciuda viscozităţii mult mai mici, energia totală de amestecare este comparabilă cu aceea consumată în cazul polimerilor înalţi. Viscozitatea compoziţiilor pe bază de **c.l.** este cu cca 2 ordine de mărime mai mică şi trebuie reţinut că în cazul **c.l.**

şarjate vîscozitatea scade mult cu creşterea vitezei de forfecare iar după încetarea acţiunii mecanice vîscozitatea creşte în timp (cu 200—500 Pa·s). Reticularea c.l. carbocatenare este însoţită de contracţie relativ mare (2—6%), care se accentuează cu creşterea temperaturii aplicate în regimul de vulcanizare.

Gama de proprietăţi ale vulcanizatelor ce se pot obţine plecînd de la c.l. este foarte întinsă. De exemplu, folosind Dienol C (oligomer butadien-stirenic şi viniltoluen 1:1) vulcanizat cu 6% dicumilperoxid (1 h la 120°C şi 5 h la 150°C) se realizează un material cu masa specifică 1,01 — 1,03 g·cm^{-3}, rezistenţa la încovoiere 50 — 70 MPa, rezistenţa la compresie 80 — 90 MPa, duritatea Brinell 80 — 90, rezistenţa la şoc 8 — 10 kJ·m^{-2}, absorbţia de apă în 24 h, 0,02 — 0,05 %, permitivitatea dielectrică (la 1 MHz) 2,9, tangenta unghiului de pierderi (la 1MHz) 0,0015, rezistivitatea de volum $1{,}5 \cdot 10^{16}$ Ω·cm^{-3}. Proprietăţile unor vulcanizate pe bază de polibutadiendioli lichizi se prezintă în tabelul 3 iar ale unor vulcanizate pe bază de copolimeri butadien-nitrilici cu grupe terminale carboxil, respectiv sulfhidril, se redau în tabelul 4. Prin tratarea c.l. butadienice cu peroxiacizi organici (sau cu alţi agenţi oxidanţi) se obţin *polibutadiene epoxidate (răşini oxiranice)*, avînd următoarele proprietăţi (pentru un produs tipic): masa specifică 1,01 g·cm^{-3}, vîscozitatea la 25°C — 180 Pa·s, masa mol. medie 1200 — 1500, conţinut de oxigen — 9%, echivalent epoxidic — 177 g oligomer la un echivalent-gram de grupe epoxidice, indice de iod 185 g la 100 g oligomer. Compoziţia vulcanizată (răşină oxiranică — 100, stiren — 10, acid fumaric — 30, dicumilperoxid — 1,5, fibră de sticlă măcinată — 60, silicat de calciu — 140, silice precipitată — 7, stearat de calciu — 1,2, vulcanizare în presă, 2 min la 177°C) are duritatea Rockwell (scala M) — 108, rezistenţa la încovoiere — 120 MPa, absorbţia de apă în 48 h la 50°C — 0,3, permitivitatea dielectrică (la 1 MHz) — 4,2, rezistivitatea de volum — $2 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}.

C.l. găsesc utilizări ca modificatori ai compoziţiilor tradiţionale de cauciuc pentru reducerea vîscozităţii, creşterea aderenţei la textile şi la metale, îmbunătăţirea unor proprietăţi fizico-mecanice ale vulcanizatelor. De asemenea, se află în stadiul de dezvoltare utilizarea c.l. pentru fabricarea unor articole tehnice, pentru umplerea anvelopelor speciale, dar interesul cel mai mare îl atrage posibilitatea fabricării anvelopelor prin injecţie din fază lichidă, pentru care se întreprind cercetări. Perspective de utilizare pentru c.l. se găsesc şi în domeniul pielii sintetice şi al încălţămintei. C.l. cu structură de copolimeri butadien-acrilonitrilici cu diferite grupe funcţionale terminale se utilizează ca modificatori în lianţii poliesterici şi epoxidici pentru îmbunătăţirea caracteristicilor compozitelor armate cu fibre de sticlă, precum şi în compoziţii de ermetice şi adezivi rezistenţi la temperatură şi la produse petroliere. Una din primele utilizări ale c.l., continuînd şi în prezent, a fost aceea de liant pentru carburantul solid al rachetelor. C.l. pot fi utilizate la capsularea componentelor microelectronice, la realizarea unor proteze, a unor masticuri şi ermetice etc. Datorită proprietăţilor lor şi a aderenţei la diferite substraturi, răşinile oxiranice se utilizează la realizarea de acoperiri protectoare, inclusiv în aplicaţii unde se cer proprietăţi dielectrice bune, ca materiale de ermetizare, în compoziţii pentru acoperiri de pardoseli, precum şi ca stabilizator în polimeri halogenaţi. Posibilităţile largi de utilizare ca peliculogene sintetice se referă în prezent mai ales la c.l. constituite din oligomeri butadienici şi butadien-stirenici (v. şi *Filmogene, substanţe, Lacuri şi emailuri, Vopsele, Grunduri*).

C.l. *polisulfurate*. Sînt oligomeri cu formula generală HS $(-RS_n)_p$SH, care se obţin prin distrucţia cauciucurilor polisulfurate înalt moleculare; distrucţia se realizează în dispersie apoasă, tratînd polimerul cu NaHS + Na_2SO_3. C.l. polisulfurate se deosebesc după masa moleculară, după gradul de ramificare (existent încă în polimerul supus distrucţiei), dar toate au grupe terminale —SH (tabelul 5). Reticularea se realizează prin oxidarea grupelor sulfhidril terminale cu peroxizi anorganici (PbO_2, MnO_2), peroxizi organici (hidroperoxid de cumil), *p*-chinondioximă şi alţi oxidanţi. Reticularea se poate realiza la temperatura camerei, fără contracţie importantă. C.l. polisulfurate sînt stabile la acţiunea multor agenţi (carburanţi, uleiuri, solvenţi), la acţiunea atmosferei, păstrîndu-şi proprietăţile fizico-mecanice şi electrice timp îndelungat; de aceea se utilizează în compoziţii de acoperiri protectoare, chituri şi ermetice, adezivi, unsori. C.l. polisulfurate se utilizează, de asemenea, la impregnarea pieilor, hîrtiei, cartonului de azbest, grafitului şi altor materiale poroase. Unele tipuri (LP-3, LP-33, LP-8) se utilizează ca modificatori pentru răşini fenol-formaldehidice şi epoxidice; tipul VA-7 este recomandat ca agent de vulcanizare pentru cauciucul natural şi sintetic. Compoziţii de c.l. polisulfurate şi răşini epoxidice se folosesc în producerea unor vopsele, adezivi, materiale de impregnare. Anumite tipuri (LP-3, LP-8) sînt recomandate pentru realizarea de plăci transparente, cu contracţie mică, flexibilitate bună, rezistenţă bună la şoc, la agenţi atmosferici şi la diferite medii agresive.

Tabelul 3

Proprietăţile vulcanizatelor pe bază de polibutadiendioli lichizi (tip Poli-BD, S.U.A.) [1]

Proprietăţi	R-15M	R-45M	CS-15	CN-15
Modulul, MPa				
la alungire 100%	0,57	0,33	0,47	0,61
200%	0,78	0,43	0,66	0,84
300%	—	0,53	0,83	1,05
Rezistenţa la tracţiune, MPa	0,84	0,77	1,05	1,05
Alungire relativă la rupere, %	240	550	450	310
Rezistenţa la sfîşiere, N·mm^{-1}	6,2	5,3	8,0	9,8
Duritatea Shore A	45	33	37	41

[1] Agent de reticulare 2,4-toluilendiizocianat în raport molar NCO:OH = 1; vulcanizare 24 h la 55°C şi maturare ulterioară 14 zile la temperatura camerei.

Tabelul 4

Proprietăţile cauciucurilor lichide butadien-nitrilice cu grupe funcţionale terminale (tip Hycar, S.U.A.)

Proprietăţi	CTBN	MTBN
Cauciucuri		
Tipul grupei funcţionale	—COOH	—SH
Conţinutul de acrilonitril legat, %	19,4	24,0
Conţinutul de grupe funcţionale, %	2,37	3,10
Masa moleculară	3300	1700
Vîscozitatea Brookfield la 27°C, mPa·s	$120 \cdot 10^3$	$42 \cdot 10^3$
Masa specifică, g·cm^{-3}	0,948	0,980
Vulcanizate şarjate[1]		
Rezistenţa la tracţiune, MPa	11	8
Alungirea relativă la rupere, %	400	200
Duritatea Shore A	55	70

[1] CTBN se reticulează cu 10,2 părţi răşină epoxidică şi 0,6 părţi 2,4,6-tri(dimetilaminometil)fenol la 100 părţi masă c.l.
MTBN se reticulează cu 28 părţi răşină epoxidică şi 1,8 părţi 2,4,6-tri(-dimetilaminometil)fenol la 100 părţi masă c.l.

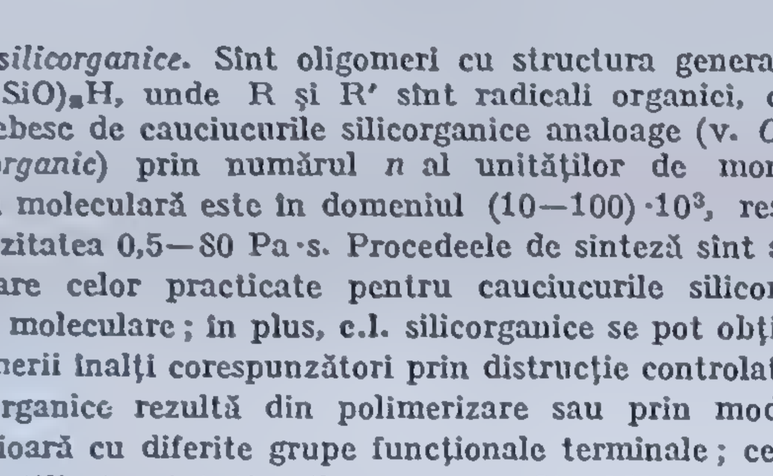
Tabelul 5

Caracteristicile unor cauciucuri lichide polisulfurate

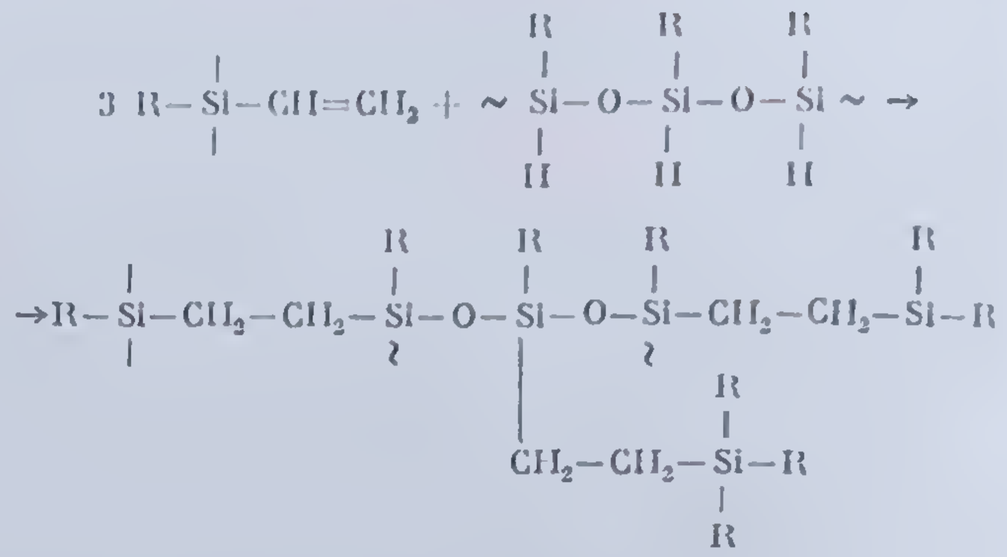
Tipuri	Masa mol.	Viscozitatea la 25°C Pa·s	Densitatea d_4^{20}	Umiditatea, %	Temperatura de inflamabilitate, °C
Tipuri fabricate în U.R.S.S.					
Marca I	—	15—20	—	0,2	—
Marca II	—	30—50	—	0,2	
NVB-2	—	7,5—11	—	0,2	
Tipuri fabricate în S.U.A.					
LP-31	7500	80—140	1,31	0,2	235
LP-2/LP-32	4000	35—45	1,27	0,2	235
LP-3	1000	0,7—1,2	1,27	0,1	215
LP-33	1000	1,4—1,65	1,27	0,2	205
LP-33	500—700	0,25—0,35	1,27	0,2	182
VA-7	—	5—10	1,45	0,1	193

C.l. *silicorganice*. Sînt oligomeri cu structura generală $HO(RR'SiO)_nH$, unde R şi R' sînt radicali organici, care se deosebesc de cauciucurile silicorganice analoage (v. *Cauciuc silicorganic*) prin numărul *n* al unităţilor de monomer; masa moleculară este în domeniul $(10—100)\cdot10^3$, respectiv viscozitatea 0,5—80 Pa·s. Procedeele de sinteză sînt asemănătoare celor practicate pentru cauciucurile silicorganice înalt moleculare; în plus, c.l. silicorganice se pot obţine din polimerii înalţi corespunzători prin distrucţie controlată. C.l. silicorganice rezultă din polimerizare sau prin modificare ulterioară cu diferite grupe funcţionale terminale; cele mai larg utilizate sînt tipurile cu grupe Si—OH; prin reacţia acestora cu hidrosilani de tipul $RSiH_2X$ sau R_2SiHX (unde R — alchil, alchenil, cicloalchil, X — grupă hidrolizabilă) se introduc grupe terminale Si—H. În mod frecvent, c.l. silicorganice se livrează sub formă de compoziţii vulcanizabile la temperatura camerei (RTV-*Room Temperature Vulcanization*) sau la cald (LSR — *Liquid Silicone Rubber*); compoziţiile vulcanizabile la temperatura camerei pot fi sisteme monocomponente sau bicomponente. Toate aceste compoziţii, în afara oligomerului de bază, pot conţine şarje, agenţi termostabilizatori, agenţi de reticulare (structurare, vulcanizare), catalizatori de structurare. Structurarea se realizează, de obicei, prin:

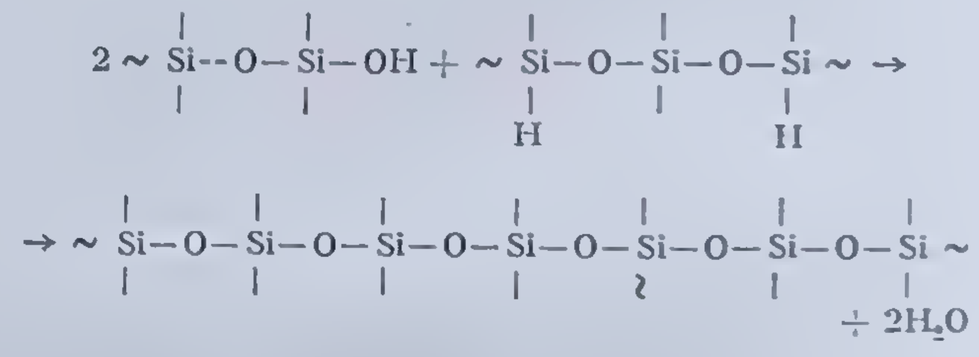
— reacţia cu un agent de reticulare hidrolizabil



— reacţia de poliadiţie (sililare)



— reacţia de dehidrocondensare



Ca agenţi de reticulare s-au propus numeroşi compuşi organici ai siliciului, titanului, fosforului, staniului; frecvent sînt utilizaţi agenţi de reticulare hidrolizabili cu structura generală $R_{4-n}SiX_n$, unde $n = 3, 4$; R — alchil, aril; X — grupă hidrolizabilă, cunoscînd că viteza de hidroliză scade în ordinea Cl > OCOR > OR. În cazul compuşilor cu grupe Si—OCOR, vulcanizarea decurge sub acţiunea umidităţii atmosferice iar acidul rezultat din hidroliză acţionează drept catalizator al reacţiei de reticulare; acest sistem de vulcanizare se practică frecvent în sistemele monocomponente. În sisteme bicomponente se utilizează, de obicei, alcoxiderivaţi ai siliciului, a căror acţiune este accelerată de diverşi compuşi, cei mai utilizaţi fiind compuşii organici complecşi ai staniului sau platinei; mecanismul acestui tip de vulcanizare este însă incomplet cunoscut. Poliorganosiloxanii conţinînd grupe Si—H vulcanizează cu compuşi organici conţinînd cel puţin două grupe vinil, etinil, izocianat şi cu complecşi ai metalelor din grupa a VIII-a; la o grupă $Si—CH=CH_2$ (aflată în proporţie de aprox. una la 100 atomi de siliciu) revin 0,75 — 1,25 legături Si—H. Vulcanizarea prin reacţii de hidrosililare se realizează la temperatură relativ ridicată (50...100°C); prin completarea grupei de vulcanizare cu anumiţi catalizatori, această temperatură poate fi coborîtă. În cazul vulcanizării prin reacţie de dehidrocondensare, hidrogenul rezultat poate fi utilizat astfel ca să se obţină vulcanizate expandate. În compoziţiile pe bază de c.l. silicorganice se folosesc drept şarje active silicea precipitată şi mai ales silicea pirogenă iar ca şarje inactive — carbonaţi, diatomit, oxid de zinc, dioxid de titan etc. Şarjele inactive sau slab active se utilizează pentru mărirea durităţii şi pentru reducerea preţului de cost; şarjele active se utilizează în proporţie mică deoarece măresc considerabil viscozitatea compoziţiilor, anulînd astfel una din principalele caracteristici ale acestui tip de cauciuc. Un progres important în această direcţie s-a realizat prin introducerea şarjelor active modificate superficial, astfel că viscozitatea în stare nevulcanizată este afectată puţin iar proprietăţile vulcanizatelor se apropie de ale celor obţinute din cauciucuri înalt moleculare. Principalul avantaj al elastomerilor silicorganici constă în domeniul larg de temperatură în care îşi păstrează elasticitatea (−60 pînă la 250°C) datorită, în primul rînd, structurii catenei polisiloxanice; stabilitatea la temperatură ridicată poate fi ameliorată în conti-

nuare prin prezența unor șarje cum ar fi silicea sau a unor termostabilizatori speciali (oxid roșu de fier, compuși ai zirconiului, cuprului, cadmiului etc.). Sistemele monocomponente, păstrate în ambalajele originale (în absența umidității), sînt prelucrabile timp îndelungat (1 an și mai mult); ele au proprietăți adezive bune (superioare sistemelor bicomponente, fapt neexplicat în prezent) dar posibilitățile de aplicare sînt limitate de necesitatea aplicării în strat subțire, pentru a permite difuzia umidității atmosferice care catalizează procesul de reticulare; acest inconvenient poate fi depășit uneori prin aplicarea de straturi succesive, cu respectarea intervalelor de timp necesare (eventual încălzire). Sistemele binare se deosebesc practic prin necesitatea amestecării celor două componente; întăritorul este în proporție de 0,1 — 4 părți la 100 părți oligomer dar, pentru ușurința dozării, el poate fi diluat în oligomer, urmînd a fi amestecate proporțiile prescrise. Sistemele bicomponente se pot utiliza pentru obținerea produselor monolit, practic de orice grosime; după amestecarea componentelor într-un vas cu agitare adecvată se face dezaerarea și se toarnă în matriță (fără presiune), compoziția păstrîndu-și fluiditatea 30 — 50 min; reticularea completă are loc în 24 h iar aplicarea unei postvulcanizări poate ameliora o serie de proprietăți ale produsului finit. Proprietățile fizico-mecanice ale vulcanizatelor depind în mare măsură de tipul și proporția grupei de vulcanizare (agent de reticulare și catalizator) precum și de temperatură; vulcanizarea poate fi accelerată prin încălzire, fără alterarea proprietăților, dacă se respectă condiții optime. Principalele proprietăți ale unor compoziții pe bază de c.l. silicorganice se prezintă în tabelul 6. Sistemele monocomponente dau vulcanizate cu rezistență mai mică și cu deformare mai mare la tracțiune, cu adeziune net superioară față de sistemele bicomponente; domeniile de valori sînt 10—70 pentru duritatea Shore A, 1—5 MPa pentru rezistența la tracțiune, 100 — 400% pentru alungirea relativă la rupere. Pentru sistemele bicomponente, domeniile de valori ale principalelor proprietăți sînt: 20—70 pentru duritatea Shore A, 1—8 MPa pentru rezistența la tracțiune și 100 — 300% pentru alungirea relativă la rupere. Rezistivitatea de volum este în domeniul $10^{13} - 10^{13}$ $\Omega \cdot cm^{-3}$, rezistivitatea de suprafață este de ordinul 10^{13} $\Omega \cdot cm^{-1}$ tangenta unghiului de pierderi în dielectric variază de la 0,001 la 0,005, iar permitivitatea dielectrică de la 2 la 4. În ultimele decenii s-au dezvoltat și compoziții semiconductoare sau conductoare, șarjate cu pulberi metalice sau cu sorturi speciale de negru de fum. C.l. silicorganice au rezistență superioară la foc, asemănătoare cauciucului silicorganic înalt molecular. Conductivitatea termică (de ordinul 10^{-3} $W \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$) este mai mare decît a elastomerilor carbocatenari și crește cu temperatura; ea poate fi mărită în continuare cu șarje speciale. Absorbția de apă este redusă (sub 1 %); rezistența la produse petroliere și solvenți se realizează cu sorturi speciale care au grupele metil de pe catena principală înlocuite parțial cu grupe polare (halogenate, nitrilice). Permeabilitatea la gaze este de 10—20 ori mai mare decît a cauciucurilor de utilizare generală. În condiții de exploatare, produsele obținute din c.l. silicorganice relevă rezistență superioară la acțiunea intemperiilor și radiației ultraviolete, la radiații de înaltă energie (pînă la 10^8—10^9), la acțiunea microorganismelor. C.l. silicorganice vulcanizate la temperatura camerei nu ating nivelul proprietăților fizico-mecanice ale cauciucurilor silicorganice înalt moleculare și, de aceea, în ultimul deceniu s-a dezvoltat grupa de c.l. silicorganice cu vulcanizare la cald (LSR) care se prezintă ca lichide vîscoase pînă la consistența unei paste, livrate sub forma a două componente de amestecat în raport 1: 1. Polimerii de bază conțin grupe Si—H și grupe vinil, reticularea la cald realizîndu-se prin reacție de sililare în prezența unor catalizatori (cel mai frecvent, compuși complecși ai platinei în proporție de 0,1 ppm sau aceeași catalizatori asociați cu compuși de staniu, cupru, bismut etc.). Manipularea și dozarea celor două componente se face cu pompe adecvate. Vulcanizarea începe în jur de 110°C și, comparată cu vulcanizarea cu peroxizi a cauciucurilor silicorganice înalt moleculare, prezintă siguranță la prelucrare și viteză mai mari, astfel că la 200...250°C se poate realiza în cîteva secunde. Posibilitățile prelungite de depozitare, prelucrarea prin injecție în condiții de mare eficiență economică și nivelul superior al proprietăților fizico-mecanice asigură competitivitatea acestor c.l. cu cauciucurile silicorganice înalt moleculare cu vulcanizare la cald. Datorită complexului lor de proprietăți, c.l. silicorganice au numeroase utilizări: în industria construcțiilor, ca materiale de acoperire, hidrofobizare, etanșare a rosturilor; în industria aerospațială pentru ermetizare și îmbinare; în producția autovehiculelor, pentru îmbinări și ermetizări; în industria electronică și electrotehnică, pentru impregnări, ermetizări, capsulări de componente și ansambluri atît la curenți slabi cît și în instalații de forță; în medicină, pentru proteze implantabile; în realizarea de matrițe elastice pentru formarea altor materiale, în realizarea de acoperiri antiadezive pe matrițe sau benzi transportoare etc. În compozițiile pe bază de cauciucuri silicorganice înalt moleculare vulcanizate la cald,

Tabelul 6

Principalele proprietăți ale unor compoziții pe bază de cauciucuri lichide silicorganice

Destinația	Viscozitatea, Pa·s	Rezistența la tracțiune, MPa	Alungirea relativă la rupere, %	Duritatea Shore A	Temperatura de nefragilitate, °C	Rezistența la străpungere, $kV \cdot mm^{-1}$	Permitivitatea dielectrică	Tangenta unghiului de pierdere	Denumiri comerciale
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sisteme monocomponente									
Acoperiri	100—250	1,5—5	200—350	30—70	—60	1600—2100	2,5—3,0	$(1-5) \cdot 10^{-3}$	735 RTV (S.U.A.); RP 10538, CAF 1, 2, 3, 4/60, 5, 6 (Franța)
Chituri pt. rosturi	250	1,5—5	200—350	30—70	—60	1600—2100	3,0—4,0	$(2-5) \cdot 10^{-3}$	—
Acoperiri și chituri pe materiale de construcție	250	1,5—5	200—350	30—70	—60	1600—2100	3,0—4,0	$(2-5) \cdot 10^{-3}$	RTV 731, RTV 732; (S.U.A.) Silastosil B, C, D, E; Silcoset 150, 151 (Anglia); CAF 1, 3, 4, (Franța)
	100	1,0	150—200	25	—70	1800	2,5—2,6	$3 \cdot 10^{-3}$	RTV 733 (S.U.A.)

Tabelul 6 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sisteme bicomponente									
Formare prin turnare	10	2—5	50—200	30—60	—60	1500—2000	2,0—3,0	$(2—3)\cdot10^{-3}$	RTV 630 (S.U.A.); RTV 10321, 10632, 10348, 10341 (Franța); Silastosil 201 (Anglia); Fergussmasse (R.F.G.) N 1510 (Cehoslovacia)
	10—20	3—6	150—250	30—60	—60	1500—2000	2,5—3,5	$(1—5)\cdot10^{-3}$	RTV 583 (S.U.A.). RTV 521; RTV 105, 111, 143 (Franța); Paste K-1+ Fergus.-masse K (R.F.G.); N 1510, 1522 (Cehoslovacia); NG 232 (R.D.G.).
	20—50	3—6	50—200	40—60	—60	1500—2000	2,5—3,5	$(1—5)\cdot10^{-3}$	RTV 585, 587, 589; CCS 9160 (S.U.A.) RTV 130, 10547; RTV 501, 502, 589, 601, 860, 882, S5308 (Franța); Silcoset 100, 102 (Anglia).
Acoperiri pe materiale de construcție	50—250	2--5	50—200	40—60	—60	1500—2000	2,0—3,0	$(1—5)\cdot10^{-3}$	K 1850; CCS 9159 (S.U.A.); RTV 160, 10347, 10559 (Franța) Silcoset 101 (Anglia); N 1725 (Cehoslovacia): NG 236 (R.D.G.)
Chit de șpaclu	250	3—6	100—250	50—70	—60	1500—2000	2,0—3,0	$(1—5)\cdot10^{-3}$	RTV 504 (S.U.A.); RTV 188 (Franța); Silcoset 102, 104 (Anglia).
Adezivi	50—250	2—5	100—250	50—70	—60	1500—2000	2,0—3,0	$(1—5)\cdot10^{-3}$	CCS 2705 (S.U.A.)
Masă de turnare transparentă	20	3—5	50—200	30—60	—60	1500—2000	2,0—3,0	$(2—3)\cdot10^{-3}$	RTV 630 (S.U.A.); RTV 10321, 10341 (Franța); Silcoloid 201 (Anglia)
Vulcanizat expandat	Depinde de densitate								S 5370 RTV (SUA)
Produse cu proprietăți fizico-mecanice superioare	10—20	6—8	200—300	40—60	—60	2000—2500	2,0—2,5	$(1—2)\cdot10^{-3}$	CCS 2446 (S.U.A.)

adăugarea α,ω-dialcoxipolidiorganosiloxanilor permite creșterea considerabilă a proprietăților fizico-mecanice și împiedică structurarea prematură mărind astfel siguranța în prelucrare. C.I. silicorganice cu vulcanizare la cald au fost experimentate cu succes în fabricarea celor mai diferite tipuri de garnituri (prin injecție), a furtunurilor, a garniturilor buretoase și în izolarea conductorilor electrici.

C.I. *uretanice*, v. *Cauciuc uretanic*

Bibl.: Labutin, A.L., Monahova, K. S., Fedorova, N.S., *Antikorozionnie i ghermetizirujuşcie materiali na osnove jidkih kauciukov*, Himia, Moskva, 1966; French, D. M., *Rubber Chem. Technol*, *42*, 1969, p. 71; Dachselt, E., *Thioplaste*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1971; Petrov, G. N., Şmaghin, V. P., Belov, I. B., *Sintez i primenenitia elastomerov na osnove uglerodnih oligomerov s konțevimi funktționalnimi gruppami*, ȚNIITEneftehim, Moskva, 1971; Pyne, J. R., *Rubber Chem. Technol.*, *44*, 1971, p. 750; Daniel, T. J. Needham, A., Pyne, J. R., *J. Inst. Rubber Ind.*, *6*, 1972, p. 253; Morrell, S. H., *Gummi Asbest Kunstst.*, *25*, 1972, p. 658; Nikitin, Iu. N., Kopilov, E. P., *Nizkomolekulearnie polimeri i isopolimeri dienov s vinilnimi monomerami*, ȚNIITEneftehim, Moscova. 1972; Humpidge, R.T., Matthews, D., Morrell, S.H., Rubber *Chem. Technol.*, *46*, 1973, p. 148; Rivin, D., True, R.C., „Rubber Chem. Technol.", *46*, 1973, p. 161; Volintiru, T., *Materiale Plastice*, *11*, 1974, p. 29; Watson, W.T., Rev. gen caout. plast., *51*, 1974, p. 41; Dolgov, O. N., Voronkov, M. G., Grinblat, M.P., *Kremniiorganiceskie jidkie kauciuki i materiali na ih osnove*, Himiia, Leningrad, 1975; Sóos, I., *Muanyag és gumi 13*, 1976, p. 250; Sitov, V. S., Puşkarev, Iu. N., *Nizkomolekulearnie polibutadient i ih primenenie*, ȚNIITEneftehim, Moskva, 1979; * * * *Sintez i svoistva jidkih uglerodnih kauciukov i elastomerov na ih osnove*, ȚNIITEneftehim. Moskva, 1979; Moghilevici, M.M., Turov, B.S., Morozov, Iu. L., Ustavşcikov B. F., *Jidkieuglerodnie kauciuki*, Himiia, Moskva, 1983; Garmonov, I. V. (redactor). *Sinteticeskii kauciuk*, ediția a 2-a, Himiia, Leningrad, 1983.

CAUCIUC NATURAL, produs de origine vegetală conținut în latexul (suspensia apoasă) secretat sau sub forma unor incluziuni în celulele cojii sau frunzelor plantelor producătoare de cauciuc.

Istoric. Înainte de anul 1500, **c.n.** era cunoscut indienilor americani care îl utilizau pentru încălțăminte, impermeabilizare de țesături, mingi, și a devenit cunoscut primilor europeni odată cu expediția lui Cristofor Columb. Prima descriere științifică a fost făcută în anul 1745 în raportul înaintat Academiei de Științe din Paris de către Charles Marie de la Condamine ; cu această ocazie s-a menționat termenul utilizat de indienii americani „*cahutchu*" (copacul care plînge) din care s-a format denumirea de „cauciuc" preluată într-o serie de limbi. În 1770, cunoscutul chimist Priestley i-a dat numele „*rubber*" (care s-a păstrat în limba engleză), plecînd de la observația că o bucată de cauciuc natural poate șterge (*rub off*) urma lăsată de creion. Prima întreprindere destinată prelucrării cauciucului a fost, probabil, creată în anul 1811, la Viena, de către Johann Reithofer ; în 1823 Charles Macintosh a obținut brevetul pentru un procedeu de realizare a țesăturilor impermeabilizate cu cauciuc, larg aplicat în epocă ; în paralel, Thomas Hancock a dezvoltat prelucrarea pe „masticator", primul utilaj de prelucrare ce avea să devină valțul, utilizat și în prezent fără modificări principiale. În 1839 Charles Goodyear a descoperit vulcanizarea cu sulf dar a brevetat-o în 1844, după ce Thomas Hancock brevetase aceeași idee. În 1880—1900 *Hevea brasiliensis*, adus din Brazilia prin intermediul Grădinii botanice din Londra, a început să fie cultivat experimental în Asia de Sud-Est. Producția de **c.n.** din plantații a crescut rapid, în competiție cu cel recoltat de la arborii sălbatici din bazinul Amazoanelor și în 1922 din această zonă provenea 93% din producția mondială (98% în 1932).

Clasificare. Clasificarea internațională, consemnată în *International Standards of Quality and Packing for Natural Rubber Grades* (cunoscută ca *The Green Book* — Cartea verde), grupează **c.n.** în 8 tipuri și 35 sorturi, tipul fiind dat de materia primă și modul de obținere iar sortul — de calități evaluate organoleptic și prin comparația cu mostre etalon. Principalele tipuri : foi afumate gofrate (RSS — *Ribbed Smocked Sheets*), crep pal, crep brun, urmate de alte cinci tipuri de calitate inferioară. În efortul pentru realizarea unor produse cu calitate superioară și constantă, s-au introdus așa-numitele cauciucuri clasificate tehnic (TCR) după proprietățile plasto-elastice și după viteza de vulcanizare (tabelul 1). În anul 1964, în Malaysia (țara cu producția de cauciuc natural cea mai mare și avansată din punct de vedere tehnologic) s-a introdus clasificarea SMR (*Standard Malaysian Rubber*), adoptată treptat (cu simboluri proprii) de toate țările mari producătoare de **c.n.** Clasificarea SMR (revizuită în 1970, 1973, 1979) (tabelul 2) corespunde formei celei mai avansate (calitate, mod de menținere a calității, sortimente, mod de livrare) și de perspectivă pentru producția de **c.n.**

Tabelul 1

Specificația pentru cauciucul natural TC

Grupa	Viscozitate Mooney, ML_{1+4} (100°C)	Modulul vulcanizatului (40 min la 127°C) la alungire 600 %, MPa
Rigide, vulcanizare rapidă	87	5
Semirigide, vulcanizare medie	73—87	3—5
Moi, vulcanizare lentă	73	3

Compoziție, structură, proprietăți. **C.n.** conține 93—91% hidrocarbură cauciuc (poliizopren) și alte componente. În extractul acetonic, care este 1,50—3,50%, se găsesc acid oleic, acid linoleic, acid stearic, sterine, glucozide, carotinoide. Substanțele cu conținut de azot prezente în **c.n.** sînt în principal albumine și aminoacizi rezultați din descompunerea acestora, influențînd viteza de vulcanizare și conferind o

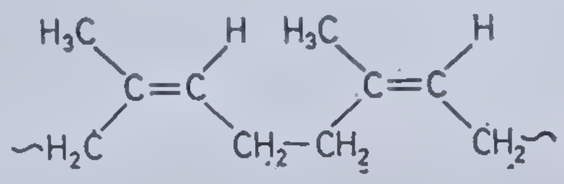
Tabelul 2

Specificația pentru cauciuc natural SMR (1979)

Parametri [1]	SMR CV	SNR LV [2]	SMR L	SMR WF	SMR 5	SMR GP	SMR 10	SMR 20	SMR 50
	Latex					Amestec			
	Viscozitate stabilizată		—		Material foi	Viscozitate stabilizată	Material din plantații		
Impurități reținute pe sita 44 μm, % max	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,10	0,10	0,20	0,50
Conținutul de cenușă, max. %	0,50	0,50	0,50	0,60	0,75	0,75	1,00	1,00	1,50
Conținutul de azot, max. %	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Materii volatile, max. %	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Plasticitatea Wallace, inițial minim	—	—	30	30	30	—	30	30	30
Indicele de păstrare a plasticității (PRI), %	60	60	60	60	60	50	50	40	30
Culoarea limită (scara Lovibond)	—	—	6,0	—	—	—	—	—	—
Viscozitatea Mooney LM_{1+4} (100°C)	—[3]	—[4]	—	—	—	—[5]	—	—	—
Vulcanizarea	R [6]	R [6]	R [6]	R [6]	—	R [6]	—	—	—

[1] Metodele de determinare sînt conform ISO. [2] Conține 4 părți masă ulei mineral incolor care nu pătează. [3] Trei subdiviziuni : SMR CV50, CV60, CV70 cu limitele de viscozitate respectiv 45—55, 55—65, 67—75 unități. [4] Un singur sort SMR LV50 cu limitele de viscozitate 45—55 unități. [5] Limitele de viscozitate la producător 58—72 unități. [6] Se furnizează reograme pentru informare asupra comportării la vulcanizare.

anumită protecţie antidegradantă, mărind absorbţia de apă. Cenuşa conţine compuşi cu Na, K, Ca, Mg, P, precum şi Fe, Cu, Mn, care sînt catalizatori prooxidanţi. Macromoleculele **c.n.** conţin unităţi de izopren adiţionate în poziţia 1,4-*cis*



în proporţie de 98—99% (după unii autori — 100%), diferenţa fiind constituită de unităţi adiţionate în poziţia 3,4; nesaturarea este 96% din teoretic; pe macromolecule se află şi un număr mic de grupe oxigenate. Masa mol. a **c.n.** (nemasticat): determinată osmometric este (7-250) $\cdot 10^4$; determinată viscozimetric cu relaţia Mark—Houwink $[\eta] = 5 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,67}$ în toluen, este $1,3 \cdot 10^6$. Principalele proprietăţi fizice ale **c.n.** se prezintă în tabelul 3. Este stabil la apă (absorbţia în 24 h

Tabelul 3

Principalele proprietăţi fizice ale cauciucului natural

Proprietăţi	
Masa specifică, $g \cdot cm^{-3}$	0,912
Indicele de refracţie n_D^{20}	1,5191
Densitatea energiei coezive, $J \cdot cm^{-3}$	267
Temperatura de vitrifiere, °C	−60 ... −74
Compresibilitatea, Pa^{-1}	510
Capacitatea calorică, $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	1,88
Termoconductivitatea, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	0,13
Căldura de ardere, $kJ \cdot g^{-1}$	45,2
Permitivitatea dielectică (la 1 Hz)	2,37...2,45
Tangenta unghiului de pierderi în dielectric (la 1 Hz)	$(1...3) \cdot 10^{-3}$
Permeabilitatea la gaze (25°C), $m^2/(s \cdot N \cdot m^{-2})$	
H_2	$3,69 \cdot 10^{-16}$
N_2	$0,60 \cdot 10^{-16}$
O_2	$1,75 \cdot 10^{-16}$
CO_2	$9,83 \cdot 10^{-16}$

la 20°C este 1%; la 70°C — 3,5%), nu se dizolvă în alcool, acetonă, puţin solubil în esteri, cetone superioare, se dizolvă în toluen, xilen, benzină, tetraclorură de carbon, cloroform, sulfură de carbon. **C.n.** este amorf la temperaturi peste 10°C; cristalizează prin păstrare îndelungată la temperaturi sub 10°C, sau la întindere (la temperatura camerei) cu peste 70%; viteza maximă de cristalizare este la −25°C. **C.n.** vulcanizat cristalizează la temperatura camerei la întinderi peste 200%. Datorită nesaturării mari, **c.n.** reacţionează cu oxigenul, ozonul, halogenii, acizii halogenaţi, anhidrida maleică, tioacizii, mercaptanii etc. Sub acţiunea radiaţiei UV sau a unor agenţi chimici (de ex. SO_2, butadiensulfonă etc.), **c.n.** suferă izomerizare *cis-trans* (v. *Izomerizarea cauciucurilor*). Prin încălzire în prezenţă de catalizatori are loc o ciclizare (v. *Ciclizare cauciucuri*); halogenarea sau hidrohalogenarea are loc cu substituţie, adiţie, ciclizare, reticulare (v. *Clorurare polimeri*). Hidrogenarea catalitică conduce, în funcţie de condiţii, la polimeri cu un grad avansat de saturare, la polimeri saturaţi sau la scindarea macromoleculelor pînă la oligomeri şi chiar produse gazoase (v. *Hidrogenarea cauciucurilor*). **C.n.** reacţionează cu anhidrida maleică în prezenţă de iniţiatori (cu peroxizi, la 120—150°C) sau în absenţa acestora (180—220°C); deosebit de uşor reacţionează anhidrida maleică în condiţii de prelucrare mecanică a **c.n.** (pe valţ, extruder, malaxor) (v. *Reacţii mecanochimice ale polimerilor*). Prin reacţia **c.n.** în soluţie (CCl_4) cu CH_2O în prezenţă de catalizatori (acizi minerali sau organici, cloruri anhidre) se obţin produse cu proprietăţi termoplastice, rezistente la solvenţi. **C.n.** reacţionează uşor cu O_2 cu distrugerea macromoleculelor; compuşii metalelor tranziţionale (Fe, Cu, Mn) accelerează considerabil degradarea oxidantă. În absenţa oxigenului, **c.n.** suportă încălzire la 200°C dar peste 220°C începe distrucţia termică; produsele lichide rezultate prin distrucţie termică, încălzite timp de cîteva h la 250...300°C, se transformă într-un produs răşinos, insolubil în benzen. Prin încălzire la 250...300°C, în vid, peste 60% din **c.n.** se distruge, formînd produse volatile, iar diferenţa rămîne în reziduul răşinos. În absenţa O_2, radiaţia UV provoacă structurarea **c.n.**, cu degajare de produse volatile; în prezenţa O_2 are loc o distrucţie urmată de structurare. Ozonul reacţionează foarte rapid cu macromoleculele **c.n.** (v. *Degradare ozonantă*). Una dintre reacţiile cu cele mai variate posibilităţi este adiţia tip „ene"

unde X şi Y pot fi −N=O, −N=N−, >C=O, >C=S, >C=C<, permiţînd introducerea pe catenă a diferitelor grupe reactive, utile chiar în număr mic, cu care apoi să se facă grefări, reticulări etc.; prin grefare de oligomeri convenabili se pot obţine termoclastoplaste de structură ABA. De asemenea, prin grefarea unor grupe convenabile (de ex. dialchilamino) şi reacţie cu un reticulant adecvat (de ex. un dihalogenderivat) se pot obţine punţi intercatenare labile. Modificarea **c.n.** prin prevulcanizare se aplică la scară industrială pentru sorturile SP (*Superior Processing*), care se obţin prin amestecarea de latex obişnuit cu latex prevulcanizat, urmînd apoi tehnologia normală. De asemenea, se comercializează **c.n.** Heveaplus MG, conţinînd polimetilmetacrilat (80% copolimer grefat, 10% polimetilmetacrilat homopolimer şi 12% **c.n.** negrefat). În ultimul timp s-au dezvoltat pînă la scară pilot studiile de epoxidare a **c.n.**, o cale ce permite obţinerea de cauciucuri cu proprietăţi noi (proprietăţi dinamice, frecare, rezistenţă la produse petroliere). Structura de poliizopren a **c.n.** permite, de asemenea, realizarea unui mare număr de reacţii mecanochimice.

Biosinteză. Toate plantele superioare sintetizează izoprenoizi, dar numai 0,5% din ele sintetizează izoprenoizi macromoleculari. Dintre acestea s-a impus *Hevea brasiliensis* prin productivitate, uşurinţa de obţinere a latexului, calitatea polimerului. Dintre celelalte plante au fost cultivate şi exploatate koksagîz (*Taraxacum koksaghyz*) şi guayula (*Parthenium argentatum*); după 1970, guayula a revenit în atenţie ca producător potenţial de **c.n.** în viitorul apropiat. **C.n** este format şi depozitat în inelele de vase lactifere (fig. 1) situate în ţesutul

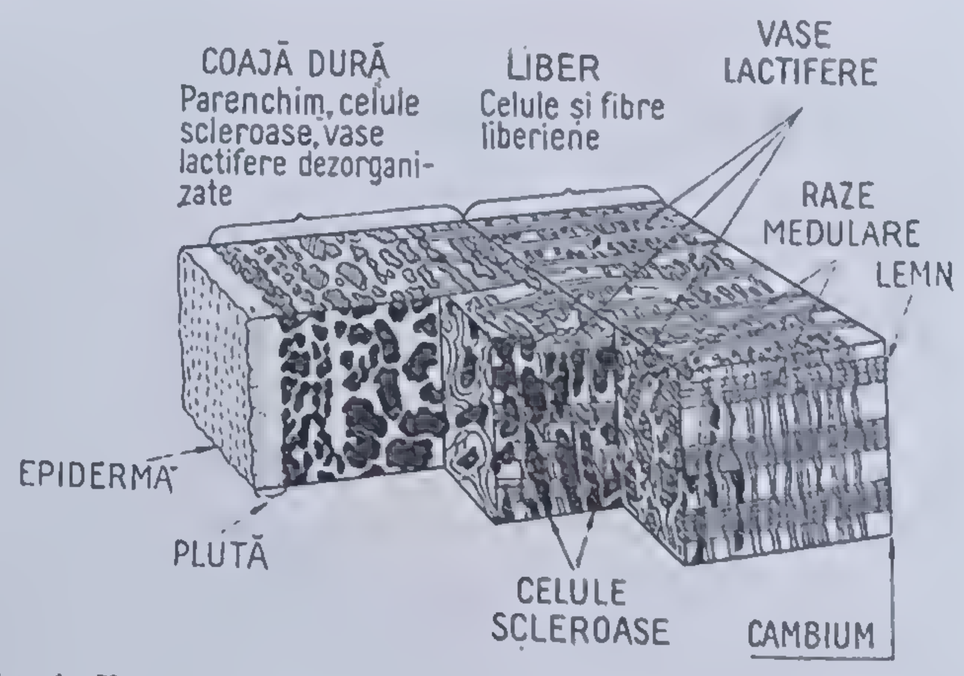


Fig. 1. Reprezentarea schematică a scoarţei arborelui *Hevea brasiliensis*.

liberian aflat sub coaja dură. Sinteza **c.n.** este un caz particular de biosinteză izoprenoidă, plecînd de la precursorul comun pentru toate izoprenoidele (regula lui Ruzicka), care a fost identificat ca fiind izopentenilpirofosfatul; schema biosintezei este prezentată în figura 2.

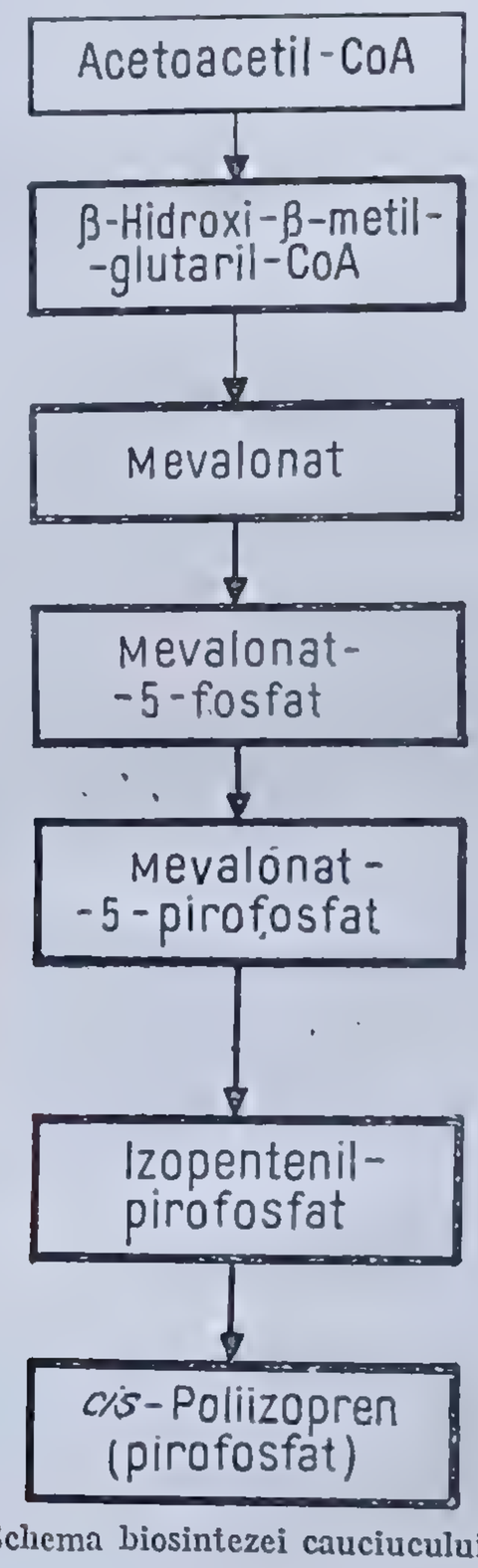


Fig. 2. Schema biosintezei cauciucului natural :
CoA — coenzima A ; chenare şi săgeţi groase = intermediari şi etape dovedite ; chenare şi săgeţi subţiri = intermediari şi etape ipotetice.

Obţinere. Întreaga producţie mondială de **c.n.** se obţine din plantaţiile de arbori de cauciuc (*Hevea brasiliensis*), ce ocupă aprox. 5,9 mil. ha, situate într-o zonă ce nu depăşeşte 15° faţă de ecuator ; 92 % provine din ţările Asiei (Malaysia, Indonezia, Thailanda, Sri Lanka, India, Kampuchia, Vietnam), 7 % din Africa (Nigeria, Liberia, Zair, Camerun, Coasta de Fildeş) şi 2 % din America de Sud (Brazilia). Realizarea şi exploatarea plantaţiilor presupune selecţia tipului de arbore şi plantarea, întreţinerea (incluzînd fertilizarea şi combaterea dăunătorilor) cu replantări după criterii economice, alegerea şi aplicarea sistemului de incizie a scoarţei, colectarea şi prelucrarea latexului. În figura 3 se prezintă un trunchi de arbore cu incizie de recoltare a latexului. Faţă de productivitatea iniţială de 500 kg/ha, în prezent se realizează în plantaţiile avansate 2000—2500 kg/ha, în plantaţiile experimentale — 4000 kg/ha iar cu stimulatori speciali se depăşeşte producţia de 5000 kg/ha (faţă de nivelul teoretic posibil de 9000 kg/ha). Latexul recoltat în plantaţii se poate prelucra pe diferite căi (fig. 4), conducînd la produse diferite. Progresul în acest domeniu, pe lîngă generalizarea schemei SMR, presupune realizarea de preamestecuri cu plastifiant şi/sau negru de fum, sorturi livrate sub formă pulverulentă, realizarea de **c.n.** elastoplastic, sorturi modificate chimic.

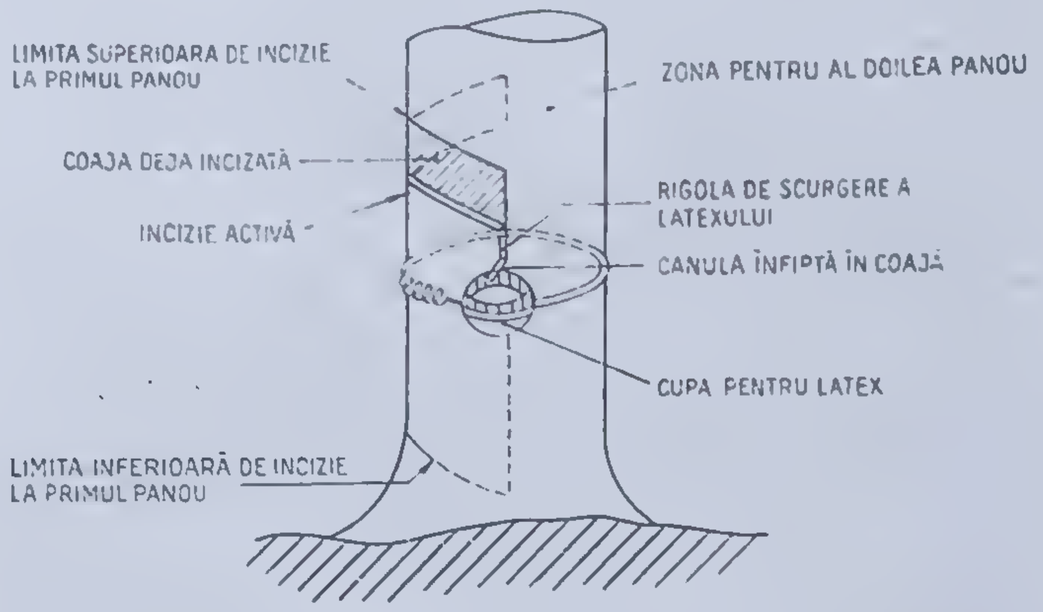


Fig. 3. Trunchi de arbore de cauciuc în recoltare.

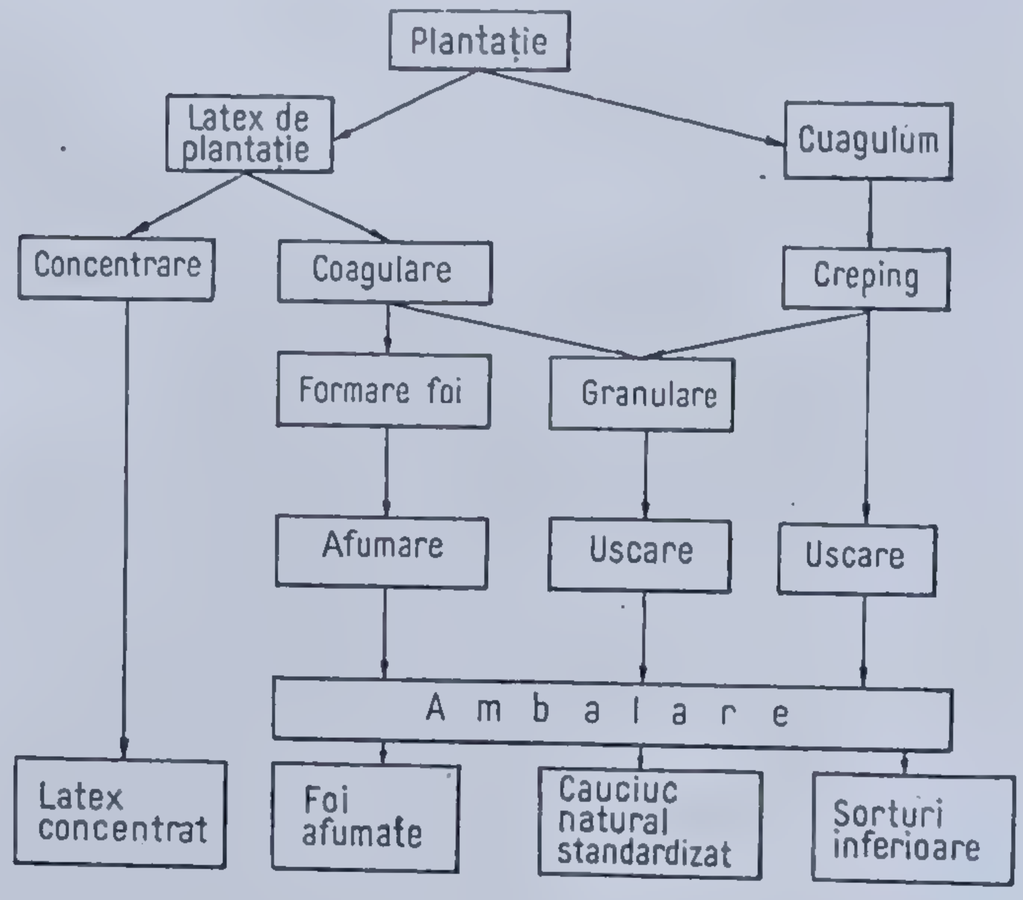


Fig. 4. Căi de recoltare a latexului recoltat pe plantaţii.

Compoziţii. Înainte de utilizare, **c.n.** trebuie decristalizat (aşa-zisa dezgheţare), prin menţinere 20—70 h în camere speciale încălzite cu abur la 50—70°C ; în instalaţii cu curenţi de înaltă frecvenţă, decristalizarea se poate realiza în cca 1 h. Pentru uşurarea operaţiilor de amestecare şi prelucrare ulterioară, **c.n.** se supune unei operaţii mecanochimice de reducere a masei moleculare pentru a obţine un produs cu plasticitate mărită. Această operaţie de *plasticare* (cunoscută şi sub denumirea veche de *masticare*) se execută pe valţ, în malaxor sau în extruder, cu sau fără adăugarea unor *agenţi de plasticare* (de ex. pentaclorotiofenol sau sarea lui de zinc, *o,o'*-dibenzaminodifenildisulfură, săpunuri de zinc ale unor acizi graşi şi nesaturaţi, complecşi metalici etc.) în proporţie de 0,1—0,5 p (p — părţi masă la 100 părţi **c.n.**, aici şi în continuare). La executarea compoziţiilor în malaxor, plasticarea se poate realiza ca etapă incipientă a amestecării. **C.n.** se utilizează drept singur cauciuc în compoziţii sau în asociere cu alte cauciucuri cu care este miscibil la scară macroscopică : izoprenic sintetic, butadienic, butadien-stirenic etc. În marea majoritate a compoziţiilor se utilizează negru de fum şi/sau şarje minerale. Negrul de fum (20—80 p) măreşte viscozitatea compoziţiei, efectul fiind dependent de proporţia şarjei pre-

cum și de tipul negrului de fum ; în funcție de tip, viscozitatea crește (la aceeași proporție) în ordinea EPC < MPC < HAF < < ISAF < SAF. În aceeași ordine crește rezistența la abraziune. Sorturile de negru de fum FEF, GPF se folosesc pentru obținerea unor vulcanizate cu elasticitate și rezistență la sfîșiere suficient de ridicate care, concomitent, să dezvolte puțină căldură la solicitări dinamice ; sorturile SRF și GPF — pentru vulcanizate cu proprietăți dinamice bune și elasticitate destul de ridicată. Vulcanizate cu durități mici se obțin cu negru de fum termic (MT, FT) și de lampă. Pentru produse albe și colorate șarjele cele mai utilizate sînt silicea activă și ZnO, sorturi speciale de cretă precipitată precum și șarje neranforsante (caolin, cretă, litopon, talc) ; efectul ranforsant cel mai puternic îl au sorturile de silice activă. În compozițiile de **c.n.** se pot utiliza toate tipurile de plastifianți de origine petrolieră (uleiuri, parafine, cerezine), dintre care uleiurile aromatice asigură proprietățile fizico-mecanice cele mai bune ; se utilizează, de asemenea, colofoniu, rășini petroliere, rășini indenice și cumaron-indenice. Avînd o structură polidienică, **c.n.** este sensibil la acțiunea degradantă a căldurii, oxigenului, ozonului și altor factori. Protecția naturală a **c.n.** nu este suficientă și în compoziții se introduc 1—3 p antioxidanți (aminici în compozițiile de culoare neagră ; fenoli cu împiedicare sterică în compozițiile albe sau de culoare deschisă), 1—3 p antiozonanți (derivații *N*, *N'*-disubstituiți ai *p*-fenilendiaminei sînt cei mai eficienți) precum și agenți de protecție fizică (ceruri protectoare) (v. și *Degradarea cauciucurilor*). Grupa de vulcanizare constă din sulf sau donor de sulf (1—3p), accelerator de vulcanizare (0,5—2,5 p), activator de vulcanizare (2—5 p), retarder (0,2—1,5 p). Acceleratorii de vulcanizare utilizați în compozițiile de **c.n.** sînt tiazoli, sulfenamide, tiurami. Vulcanizarea cu tiazoli, la dozele care să asigure prelucrabilitatea, nu este suficient de rapidă și de aceea se asociază cu proporții mici de guanidine, tiurami, ditiocarbamați — așa-numiți acceleratori secundari. Utilizarea unor astfel de cupluri de acceleratori, pe lîngă creșterea vitezei de vulcanizare, asigură creșterea modulului, rezistenței, durității și elasticității, concomitent cu păstrarea unor caracteristici dinamice bune. Sulfenamidele asigură cea mai bună siguranță în prelucrare (timp de prevulcanizare lung), concomitent cu viteză mare și un complex superior de proprietăți fizico-mecanice ; aceiași acceleratori secundari pot mări și viteza de vulcanizare cu sulfenamide ca și cu tiazoli. Tiuramii utilizați în proporție de 2—4 p pot realiza vulcanizarea în absența sulfului ; în proporții mai mici (1—1,5 p) pot accelera vulcanizarea cu sulf (cca 1 p), obținîndu-se vulcanizate ce au rezistență bună la îmbătrînire, dar proprietăți dinamice slabe. În calitate de activator al vulcanizării se utilizează cel mai frecvent cuplul ZnO (1—4 p) cu acid stearic (0,5—5 p) ; în locul acidului stearic se pot utiliza alți acizi grași saturați și nesaturați sau sărurile lor de zinc. Retarderii utilizați sînt acidul benzoic, anhidrida ftalică, *N*-nitrozodifenilamina, ciclohexiltioftalimida (ultimul fiind pe departe cel mai eficient). Vulcanizarea fără sulf se poate realiza cu peroxizi, rășini alchilfenol-formaldehidice sau cu radiații de înaltă energie. Compozițiile pe bază de **c.n.** se pot executa pe valț sau în malaxor (tendința fiind de extindere a utilizării malaxoarelor). Dacă se pot realiza condiții de amestecare astfel încît temperatura compoziției în malaxor să nu depășească 90—100°C, se poate introduce și sulful ; în caz contrar este recomandabil ca adăugarea sulfului să se facă într-o etapă ulterioară, în malaxor sau pe valț. Compozițiile de **c.n.** au rezistență coezivă mare și adeziune bună, favorabilă în operațiile de asamblare a semifabricatelor. Operațiile de tragere în foi și dublare pe calandru se execută cu următorul regim de temperatură : 70—80°C la rola superioară, 80—90°C la rola mijlocie și 60—70°C la rola inferioară. Extruderea se efectuează cu regimul de temperatură astfel : 40—60°C în zona de alimentare, 60—90°C în zona de transport, 90—110°C în capul de extrudere. Domeniul de temperaturi recomandat pentru vulcanizare este 133—143°C ; la temperaturi mai mari apare fenomenul de reversie (v. *Vulcanizare*). În tehnologia modernă, în vederea creșterii productivității, se practică și temperaturi mai ridicate, utilizînd raporturi mari accelerator/sulf (sisteme de vulcanizare semieficiente sau eficiente).

Proprietăți și utilizări ale **c.n.** *vulcanizat.* **C. n.** supus la întindere cristalizează, ceea ce îi asigură rezistență superioară la tracțiune. Utilizarea unor șarje active nu mărește sensibil rezistența la tracțiune dar conduce la creșterea modulului, rezistenței la sfîșiere și durității. Vulcanizatele de **c.n.** se disting prin elasticitate înaltă, la temperatura camerei și la temperatură relativ ridicată (100°C), rezistență bună la abraziune, comportare bună la temperaturi scăzute și proprietăți dinamice superioare (tabelul 4). Rezistența la diferite medii agresive este prezentată în tabelul 5. Proprietățile valoroase ale

Tabelul 4

Principalele caracteristici fizico-mecanice ale cauciucului natural vulcanizat

Caracteristici	Compoziție nesarjată [1]	Compoziție sarjată [2]
Modulul la alungire 300 %, MPa	0,8—1,4	5,5—7,5
Modulul la alungire 500 %, MPa	2,5—3,1	12—14
Rezistența la tracțiune, MPa		
la 20°C	22—29	28—36
la 100°C	15—19	20—24
Alungirea relativă la rupere, %		
la 20°C	700—900	600—700
la 100°C	850—950	650—750
Alungirea remanentă, %	8—12	20—30
Rezistența la sfîșiere, $kN \cdot m^{-1}$	35—45	110—140
Elasticitatea la ricoșare, %		
la 20°C	69—74	50—55
la 100°C	73—77	62—65
Duritatea Shore A	34—42	54—57
Temperatura de nefragilitate, °C	—59...—61	—59...—61

[1] Cauciuc natural — 100 ; ZnO — 6 ; acid stearic — 0,5 ; mercapto-benzotiazol — 0,5 ; sulf — 3,5 părți masă.

[2] Cauciuc natural — 100 ; negru de fum HAF — 35 ; ZnO — 5 ; acid stearic — 2 ; *terț*-butil-benztiazil-sulfenamidă — — 0,7 ; sulf — 3,5 părți masă.

c.n. vulcanizat asociate cu buna comportare în variate moduri de prelucrare deschid posibilități largi de utilizare. Principalul domeniu, după tonajul consumat pe plan mondial, este industria pneurilor ; tendința de creștere a producției de anvelope radiale conduce la creșterea consumului de **c.n.** în acest sector. De asemenea, **c.n.** este utilizat în fabricarea de benzi transportoare, curele de transmisie, furtunuri, amortizoare, garnituri etc. În industria cablurilor se utilizează în izolațiile de tensiune joasă și medie. **C.n.** se utilizează în realizarea unei game largi de acoperiri protectoare antierozive și anticorozive, în realizarea de valțuri cauciucate, în fabricarea de produse expandate, ebonite, precum și în numeroase compoziții adezive. Un domeniu larg de aplicare pentru **c.n.** se află în producția bunurilor de consum (încălțăminte, jucării, mingi), în produse sanitare și farmaceutice, în repere destinate să vină în contact cu produsele alimentare. O cantitate importantă de **c.n.** se prelucrează direct din latex. Producția mondială pentru anul 1985 se estimează la cca 4200 mii t (v. tabelul 1 la *Cauciucuri sintetice*). Dezvoltarea cauciucurilor sintetice stereoregulate precum și a altor cauciucuri cu proprietăți speciale a restrîns aria de utilizare a **c.n.** Însă **c.n.** continuă să dețină unele caracteristici superioare față de cauciucul sintetic *cis*-izoprenic (înlocuitorul cu proprietățile cele mai apropiate)

Tabelul 5

Comportarea în diferite medii a vulcanizatelor pe bază de cauciuc natural

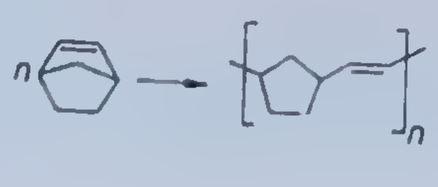
Mediul	Temperatura, °C	Comportarea[1]
Clor	20	N
Fluor	20	N
Iod (în apă)	20	L
Acid clorhidric conc.	65	N
Acid bromhidric 40%	20	L
Acid fluorhidric 15%	20	L
Acid sulfuric 50%	80	L
Acid azotic 10%	60	N
Bisulfit de sodiu (soluție apoasă)	65	L
Permanganat de potasiu (soluție apoasă)	65	L
Acetonă	20	R
Acid acetic 50%	60	N
Acid formic	60	L
Anhidridă acetică	20	R
Anilină	20	R
Benzen, toluen, xileni	20	N
Crezoli	20	N
Eteri (metilic, etilic, butilic)	20	N
Grăsimi animale	20	N
Uleiuri vegetale	65	N

[1]N — nerezistent; L — rezistență limitată; R — rezistent

și, mai ales, este în prezent mai ieftin decît acesta. Pe de altă parte, forma de livrare a **c.n.** s-a îmbunătățit considerabil prin schema SMR; s-au dezvoltat sorturi pulverulente, preamestecuri cu ulei și/sau negru de fum, sorturi modificate pentru a realiza proprietăți noi, inclusiv **c.n.** clastoplastic, care au devenit sau vor deveni produse comerciale în viitorul apropiat. În ansamblul economiei mondiale, **c.n.** este logic să fie considerat complementar cu cauciucurile sintetice.

Bibl.: LeBras, J. (redactor), *Production du caoutchouc naturel* partea I în vol. I din *Encyclopédie technologique de l'industrie du caoutchouc* de G. Génin, B. Morisson (editori), Dunod, Paris, 1958; Naunton W. J.S. (editor), *The Applied Science of Rubber*, Arnold, London, 1961; Bateman, L. (editor), *The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances*, J. Wiley, New York, 1963; Archer, B. L., Audley, B. G., *Biosynthesis of Rubber* în *Advances in Enzymology and Related Area of Molecular Biology*, vol. 29, F. E. Nord (editor), p. 221, J. Wiley, New York, 1967; Allen, P. W., *Natural Rubber & the Synthetics*, Crossby Lockwood, London, 1972; *** *UNIDO Expert Group Meeting on Future Trends in, and Competition between Natural and Synthetic Rubber*, Viena, 1972; Drable, J. H., *Rubber in Malaya 1876—1922: The Genesis of the Industry*, Oxford, University Press, Kuala Lumpur, 1973; Volintiru, T., Ivan, G., *Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor*, Ed. Tehnică, București, 1974; Brydson, J. A., *Developments with Natural Rubber*, Applied Science, London, 1974; Bateman, L. (editor), *The Natural Rubber Industry, its Developments, Technology and Economy in Malaysia*, Oxford University Press, Kuala Lumpur, 1978; *** *Powdered, Liquid, Thermoplastic Natural Rubber*, UNIDO sponsored Symposium, Thailanda, 1981; Eagle, F. A., *Rubber Chem. Technol. 54* (1981), p. 662; Barnard, D., *Kaut. Gummi Kunstst., 35* (1982), p. 747.

CAUCIUC NORBORNENIC, produs de polimerizare a norbornenei. Se sintetizează prin *polimerizare cu deschidere de ciclu*:



în prezența unui catalizator stereospecific, rezultînd un polimer cu structură preponderent *trans*. **C.n.** produs industrial (Norsorex, Franța) are masa mol. $> 3 \cdot 10^6$ și se livrează sub formă pulverulentă (particule sub 0,8 mm, cu masa specifică 0,96 $g \cdot cm^{-3}$ și masa specifică aparentă 0,3 $g \cdot cm^{-3}$); se produc, de asemenea, preamestecuri cu ulei aromatic sau naftenic, precum și sub formă de amestec cu ulei naftenic și cauciuc etilen-propilen-dienic. **C.n.** poate fi asociat cu numeroase alte cauciucuri (natural, izoprenic sintetic, butadienic, butadien-nitrilic, butadien-stirenic, butilic, cloroprenic); poate fi extins cu proporții foarte mari de plastifianți (uleiuri minerale, esteri) și șarje. Vulcanizarea se poate executa cu sulf (donori de sulf) și acceleratori. Se pot realiza vulcanizate care acoperă o gamă largă de durități (10 — 70 unități Shore A), cu rezistență bună la tracțiune, alungiri relative la rupere între 150 și 750%, deformare remanentă la compresie redusă, comportare elastică pînă la —45°C, rezistență bună la ozon și agenți atmosferici, rezistență bună la apă, rezistență moderată la uleiuri minerale. Au fost evaluate cu bune rezultate posibilitățile de utilizare în fabricarea de garnituri, acoperiri de valțuri, amortizoare de vibrații etc.; de asemenea, poate fi utilizat ca modificator pentru mărirea coeziunii compozițiilor altor cauciucuri, îmbunătățirea proprietăților dinamice ale vulcanizatelor, creșterea rezistenței la impact a unor termoplaste etc. A fost dezvoltată tehnologia de prelucrare sub formă pulverulentă precum și a unor compoziții lichide (cu proporții mari de plastifianți, în asociere cu poliuretani); a fost experimentat cu succes ca liant în materiale de frecare, în compozite pe bază de cauciuc vulcanizat măcinat, în granularea pulberilor, a plutei.
Sin.: *Polinorbornenă*

Bibl.: Delliou, P., *Ind. gomma, 21* (1977), p. 55; *Eur. Rubber J., 161*, nr. 7 (1979), p. 57.

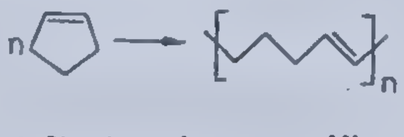
CAUCIUC OCTENAMER, produs de polimerizare a ciclooctenei. Se sintetizează prin *polimerizare cu deschidere de ciclu*:

în prezența unui catalizator stereospecific, rezultînd un polimer cu structură preponderent *trans*. **C.o.** produs industrial (Vestenamer 8012, R. F. Germania) are masa mol. $(5 \ldots 6) \times 10^4$, cu distribuția bimodală mult alungită spre mase moleculare mici; raportul de unități *cis* : *trans* este de cca 20 : 80, cristalinitatea cca 33%, temperatura de topire a cristalitelor este 55°C, temperatura de vitrifiere a cauciucului nevulcanizat este — 75°C iar a celui vulcanizat, nesarjat este —65°C, viscozitatea Mooney la 60°C este 12 și la 100°C este 4; se livrează sub formă de granule cu masa specifică 0,91 $g \cdot cm^{-3}$. **C.o.** este stabil termic (descompunere peste 250°C), la acțiune termooxidantă, la prelucrare mecanică (nu poate fi masticat), la acțiunea radiației. Caracteristică pentru **c.o.** este scăderea foarte importantă a viscozității cu temperatura, ceea ce explică posibilitatea de amestecare cu toate cauciucurile, indiferent de polaritatea lor (natural, izoprenic sintetic, butadienic, butadien-stirenic, butadien-nitrilic, cloroprenic, etilen-propilen-dienic). **C.o.** singur nu permite realizarea unor vulcanizate cu proprietăți satisfăcătoare deoarece viscozitatea redusă la temperatura de amestecare nu asigură interacțiunea corespunzătoare cu șarjele; este recomandat a se utiliza numai în asociere cu alte cauciucuri (10—30%), în care caz facilitează încorporarea și dispersarea șarjelor, reduce viscozitatea și ușurează operațiile de extrudere și calandrare (concomitent cu reducerea consumului de energie), mărește stabilitatea formei și dimensiunilor semifabricatelor nevulcanizate, reduce efectul de calandru (v. *Calandrare*), mărește coeziunea compozițiilor (rezistența în crud). **C.o.** poate fi vulcanizat cu sulf

și acceleratori precum și cu peroxizi; covulcanizează cu celelalte cauciucuri cu care intră în compoziții, îmbunătățind elasticitatea la temperatură ridicată, rezistența la abraziune, deformarea remanentă și relaxarea după solicitare dinamică precum și rezistența la apă și produce petroliere. Au fost evaluate posibilitățile de utilizare în fabricarea de anvelope (în diferite compoziții; în compozițiile de carcasă cu cord metalic asigură coeziune bună și pătrundere), profilate, furtunuri, acoperiri de valțuri, produse calandrate, produse expandate, ebonită.
Sin.: *trans-Polioctenamer*; *trans-Polioctenă*

Bibl.: Dräxler, A., *Kaut. Gummi Kunstst. 36* (1983), p. 1037; Dräxler, A., *Elastomerics 115*, nr. 2 (1983), p. 16; *** *Hüls Information*, nr. 2247 (1984).

CAUCIUC PENTENAMER, produs de polimerizare a ciclopentenei obținut prin *polimerizare cu deschidere de ciclu*:



în prezența unui catalizator stereospecific, rezultînd un polimer cu structură preponderent *trans*. Dintre polialchenamerii sintetizați prin deschidere de ciclu, polipentenamerul a fost cel mai mult studiat, dar pînă în prezent s-a ajuns numai la dezvoltarea în faza pilot. **C.p.** care prezintă, probabil, cel mai mare interes aplicativ este un polimer conținînd cca 80% unități *trans*, cu viscozitatea Mooney ML_{1+4} (100°C) $\cong$ 125 și masa mol. medie $\sim 30 \cdot 10^4$ ($[\eta] = 5{,}21 \cdot 10^{-4}$, $M^{0{,}69}$) un astfel de polimer are o distribuție largă a maselor moleculare, astfel că fracțiile cu masă moleculară mică asigură viscozitate mică și bună prelucrabilitate iar fracțiile cu masă moleculară mare fac ca rezistența la forfecare să fie suficient de ridicată pentru a asigura înglobarea și dispersarea ingredientelor în operațiile de amestecare precum și bune proprietăți fizicomecanice ale vulcanizatelor; polimerul este lipsit de macrogel dar conține proporții importante de microgel cu mase moleculare pînă la $3 \cdot 10^6$. Temperatura de vitrifiere pentru **c.p.** cu 82% unități *trans* este —90°C; cristalizează la coborîrea temperaturii sau la întindere, cu viteză mare, de aceea va prezenta autoranforsare și coeziune mare în stare nevulcanizată (mai mare decît a cauciucului natural); adeziunea compozițiilor în stare nevulcanizată, atunci cînd polimerul are o distribuție adecvată a maselor moleculare, este, de asemenea, foarte bună. Asemănător cauciucului natural, **c.p.** prezintă scăderea viscozității la creșterea temperaturii dar, spre deosebire de acesta, nu prezintă degradare mecanochimică nici la rece nici la cald și nici cu agenții uzuali de plasticare (peptizanți). **C.p.** este miscibil cu cauciucurile cu structură de hidrocarbură (natural, izoprenic sintetic, butadienic, butadien-stirenic, butilic, etilen-propilen-dienic). În **c.p.** dublele legături au configurație preponderent *trans*, iar conținutul lor este cu cca 20% mai mic decît în 1,4-polidiene. Vulcanizarea se poate realiza cu sulf și acceleratori, peroxizi, rășini alchilfenol-formaldehidice. La vulcanizarea cu sulf, proporția necesară de acceleratori este, în mod neașteptat, mai mică iar vulcanizatele nu au tendință de reversie. **C.p.** poate fi extins cu proporții foarte mari de șarje și plastifianți; mai mult, cele mai bune proprietăți de tracțiune, de adeziune la textile și la metale le prezintă compozițiile puternic șarjate. Din punct de vedere al rezistenței la degradare termooxidantă, ozonantă, fotochimică, sub acțiunea intemperiilor, **c.p.** este superior cauciucurilor polidienice și proporții mici de antidegradanți chimici și fizici, sau de cauciuc etilen-propilen-dienic (pînă la 30%) îmbunătățesc, în continuare, această comportare. Permeabilitatea la gaze a **c.p.** vulcanizat nesarjat se situează între aceea a cauciucului butadienic și etilen-propilen-dienic dar cu creșterea șarjării cu negru de fum permeabilitatea scade mult, apropiindu-se de a cauciucului butilic. Acest complex de proprietăți, accesibilitatea materiei prime (subprodus, de exemplu la unele procedee de fabricare a etilenei sau izoprenului) stimulează interesul pentru **c.p.**, care a fost utilizat experimental cu succes la fabricarea anvelopelor, benzilor transportoare, furtunurilor, izolației pentru cabluri electrice, încălțămintei.
Sin.: *trans-Polipentenamer*

Bibl.: Haas, F., Nützel, G., Pampus, G., Theisen, D., *Rubber Chem. Technol., 43* (1970), p. 1116; Theisen, D., Haas, F., *Properties of a trans-1,5-Polypentenamer*, publicație a firmei Bayer, AG, Leverkusen, 1971; Dall'Asta, G., *Rubber Chem. Technol., 47* (1974), p. 511; Dall'Asta, G., *Ring Opening Polymerizations*, cap. 6 în *The Stereo Rubbers* de W. M. Saltman (ed.), J. Wiley, New York, 1977; Drăguțan, V., Balaban, A. T., Dimonie, M., *Metateza olefinelor și polimerizarea prin deschidere de inel a cicloolefinelor*, Ed. Academiei R.S. România, București, 1981; Babițki, B. D., Kormer, V. A., *Polialkenamerî*, cap. 15 în *Sinteticeskii kauciuk*, I. V. Garmonov (redactor), ediția a 2-a, Himiia, Leningrad, 1983.

CAUCIUC POLISULFURAT, produse de condensare a unor dihalogenuri alifatice cu polisulfuri alcaline. În afară de **c.p.** solide se produc, de asemenea, oligomeri polisulfurați (v. *Cauciucuri lichide*) și dispersii apoase (v. *Latexuri sintetice*).

Structură și proprietăți. **C.p.** care se produc industrial sînt polimeri liniari, aparținînd la două grupe mari (în funcție de lungimea medie a legăturilor polisulfurate): polidisulfuri $(-R-S-S-)_n$ și politetrasulfuri $(-R-S-S-S-S-)_n$. Segmentele organice provin din substanțele introduse în reacția de policondensare: 1,2-dicloroetan, 1,2-dicloropropan, eter diclorodietilic, di-(β-cloroetil) formal, epiclorhidrina glicerinei; în unii copolimeri se introduc și cantități mici (pînă la 2%) comonomer trifuncțional (de ex. 1,2,3-tricloropropan), rezultînd **c.p.** parțial reticulate. Masele moleculare ale cauciucurilor solide (determinate indirect pentru că nu se găsesc solvenți convenabili) sînt în domeniul $2 \cdot 10^5 \ldots 5 \cdot 10^5$. Proprietățile lor sînt determinate de caracterul saturat al segmentelor organice și de conținutul mare de sulf (40 ... 80% masă). Sînt insolubile în produse petroliere și solvenți uzuali, nu sînt afectate de ozon, radiație solară. Unele **c.p.** (copolimeri) prezintă cristalizare la întindere. Toate **c.p.** prezintă curgere la rece datorită labilității legăturilor polisulfurate care se scindează și se refac relativ ușor. Principalele proprietăți ale unor **c.p.** industriale sînt prezentate în tabelul 1.

Obținere. Reacția globală de policondensare prin care se obțin **c.p.** poate fi scrisă astfel:

$$n\mathrm{ClRCl} + n\mathrm{Na_2S_x} \rightarrow (-\mathrm{RS_x}-)_n + 2n\mathrm{NaCl} \qquad (x \geqslant 2)$$

Condensarea se realizează în dispersie apoasă, utilizînd ca emulgator săpun de colofoniu sau alchilnaftalinsulfonat de sodiu și hidroxizi ai metalelor divalente (Mg, Ca, Ba) ca dispersanți. În reactorul prevăzut cu manta și agitator se încălzește soluția de polisulfură (cu gradul de sulfurare dorit) pînă la cca 70°C, se introduc componentele necesare pentru formarea *in situ* a dispersantului (de ex. $MgCl_2$ și NaOH), apoi emulgatorul și, treptat, derivatul dihalogenat, menținînd temperatura constantă și apoi temperatura se ridică treptat pînă la 90°C. Conducînd reacția de policondensare în exces (20—30% mol) de polisulfură alcalină, rezultă macromolecule cu grupe terminale $-S_xNa$, care pot interacționa, astfel că rezultă un polimer cu masă moleculară mare:

$$-S_x-R-S_xNa + NaS_x-R-S_x - \rightarrow$$

$$\rightarrow -S_x-R-S_x-R-S_x + Na_2S_x$$

Excesul de sulfură alcalină determină, de asemenea, îndepărtarea din sfera de reacție a macromoleculelor cu grupe terminale hidroxil (rezultînd din hidroliza grupelor halogenate terminale) care inhibă creșterea catenei. Utilizînd ca materie

Tabelul 1

Principalele proprietăţi ale unor cauciucuri polisulfurate industriale

Sort*	Produsele iniţiale		Nr. atomilor de sulf în unitatea elementară	Conţinutul de sulf, % masă	Masa specifică, $g : cm^{-3}$	Temperatura de vitrifiere, °C
	Derivatul halogenat	Polisulfura de sodiu				
1	Dicloroetan	Na_2S_4	4,00	84	1,60	—23
2	Dicloroetan : di-(β-cloroetil)formal (1 : 1)	$Na_2S_{2,25}$	2,00	47	1,34	—43
3	Di-(β-cloroetil)formal : 1,2,3-tricloropropan (98 : 2)	$Na_2S_{2,25}$	2,20	37	1,27	—57
4	Eter diclorodietilic	Na_2S_4	2,00	47	1,34	—43

* 1 — Thiokol A ; 2 — Thiokol FA ; 3 — Thiokol ST ; 4 — Thiokol DA

primă disulfură alcalină se pot obţine numai **c.p.** cu legături disulfurate ; cu tetrasulfură se pot obţine atît **c.p.** cu legături tetrasulfurate cît şi disulfurate (în ultimul caz, după policondensare, polimerul se tratează de exemplu cu hidroxid de sodiu, pentru desulfurare parţială). La terminarea reacţiei de policondensare, se înlătură excesul de polisulfură (prin spălare şi decantare), ceea ce determină şi deplasarea echilibrului între polisulfurile organice şi cele anorganice şi favorizează reacţiile de schimb intercatenar (care au loc uşor la grupele polisulfurate). În cazul **c.p.** care se comportă dificil la prelucrare (mai ales la terpolimerii care rezultă parţial reticulaţi) este necesar să se trateze dispersia apoasă cu un reducător adecvat pentru a scinda o parte din legăturile polisulfurate. Acidulînd dispersia pînă la $pH = 4$ (cu H_2SO_4 sau CH_3COOH) se coagulează polimerul, se spală şi se usucă (în vid). **C.p.** uscat se dă pe valţ şi apoi se ambalează. Unele produse industriale au miros caracteristic dat de prezenţa unor impurităţi (tioxan, tiofan —produse secundare în reacţia de policondensare).

Tipuri şi mărci : Thiokol A, FA, ST (S.U.A.), Tiokol DA (U.R.S.S.).

Compoziţii : Compoziţiile pe bază de **c.p.** se execută şi se prelucrează pe utilaje obişnuite. Pentru îmbunătăţirea prelucrării se poate face masticarea **c.p.**, utilizînd ca agenţi de masticare (peptizanţi) dibenztiazildisulfură şi difenilguanidină, ceea ce conduce la reducerea masei moleculare prin scindarea unor legături polisulfurate. **C.p.** sînt miscibile la scară macroscopică cu alte cauciucuri şi se practică amestecarea (cu 10—20 p — părţi masă, aici şi în continuare) cu cauciuc natural, butadien-nitrilic, cloroprenic. În calitate de şarje se utilizează negru de fum de canal sau negru de fum semiactiv de furnal (20—100 p) precum şi ZnO, ZnS, TiO_2 etc. Ca lubrifiant, pentru prevenirea lipirii compoziţiilor pe părţile active ale utilajelor, şi pentru îmbunătăţirea dispersiei şarjelor, se utilizează acid stearic (0,5—3 p). Alegerea agentului de vulcanizare se face în funcţie de natura grupelor terminale ale macromoleculelor : pentru tipurile avînd grupe terminale hidroxil se utilizează ZnO (sau ZnO_2 dacă vulcanizatele de culoare deschisă trebuie să-şi păstreze culoarea) iar pentru tipurile cu grupe terminale sulfhidril se utilizează un agent oxidant (de ex. *p* chinondioximă). Exemple de recepturi se prezintă în tabelul 2.

Proprietăţi şi utilizări ale **c.p.** *vulcanizate.* Aşa cum se prezintă în tabelul 2, proprietăţile fizico-mecanice ale **c.p.** vulcanizate sînt inferioare celor ale altor cauciucuri. Deformarea remanentă la compresie este mare ; ea poate fi redusă prin reticulare suplimentară (ca în cazul terpolimerilor parţial reticulaţi din sinteză). De asemenea, proprietăţile dielectrice sînt mai slabe iar rezistenţa la radiaţii de înaltă energie este moderată. Proprietatea cea mai importantă şi decisivă pentru utilizare este rezistenţa superioară la numeroase produse petroliere şi solvenţi sintetici (tabelul 3), permeabilitatea redusă (cu 1—2 ordine de mărime) în comparaţie cu cauciucul buta-

Tabelul 2

Exemple de recepturi pe bază de cauciucuri polisulfurate

	Sortul de Thiokol		
	A	FA	ST
Receptura (părţi masă)			
Cauciuc polisulfurat	100	100	100
Cauciuc butadien-nitrilic	20	—	—
Negru de fum SRF	30	60	60
Acid stearic	0,5	0,5	3
Oxid de zinc	10	10	0,5
p-Chinondioximă	—	—	1,5
Dibenztiazolildisulfură	0,5	0,3	—
Difenilguanidină	0,15	0,1	
Durata vulcanizării la 144°C, min	45	55	30
Proprietăţile vulcanizatelor			
Rezistenţa la tracţiune, MPa	6	9	10
Alungirea relativă la rupere, %	200	400	300
Deformarea remanentă la compresie (24 h la 70°C), %	100	100	35
Duritatea Shore A	75	70	70
Temperatura de nefragilitate, °C	—18	—45	—53

Tabelul 3

Gonflarea cauciucurilor polisulfurate vulcanizate, în diferite medii (% vol. după imersie 30 zile la 25°C)

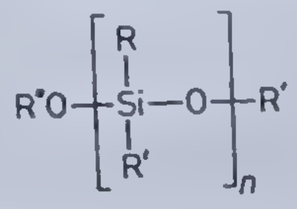
Mediul	Sortul de Thiokol		
	A	FA	ST
Apă	3	5	5
H_2SO_4 10 %	2	2	2
H_2SO_4 50 %	Se distrug		
HCl 10 %	Se distrug		
NaOH 20 %	1	2	2
HNO_3 10 %	Se distrug		
Benzen	30	96	114
Toluen	24	55	79
Carburant de aviaţie	—6	10	10
Tetraclorură de carbon	20	36	48
Acid acetic glacial	10	20	18
Dibutilftalat	6	7	8
Alcool etilic	0	2	5
Metiletilcetonă	34	28	49

dien-nitrilic, cloroprenic, butilic) la gaze şi vapori, stabilitatea superioară la acţiunea ozonului şi a luminii. Compoziţiile de **c.p.** se utilizează la executarea de furtunuri, ţesături gumate rezistente la solvenţi şi produse petroliere, la protecţia şi ermetizarea rezervoarelor metalice sau de beton, la impregnarea ţesăturilor pentru aerostate, la ermetizarea şi protecţia unor construcţii navale. Acoperirile cu **c.p.** se execută frecvent prin pulverizare cu flacără. **C.p.** se utilizează (cu rol de plastifiant) în ermeticele (masticurile) de sulf. Dispersiile apoase de **c.p.** se utilizează la protecţia şi ermetizarea construcţiilor de beton, a rezervoarelor metalice şi de beton pentru carburanţi şi alte produse.

Sin. : *Cauciuc polisulfidic, Cauciuc tiocolic*

Bibl. : Gaylord, N. G (editor), *Polyethers*, Part III, Interscience, New York, 1962 ; Berenbaum, M., *Coupling Reactions. Polysulfides*, cap. XIA în *Chemical Reactions of Polymers* de E. Fettes (ed.), Wiley, New York, 1964 ; Tobolsky, A V., MacKnight, W. J., *Polymeric Sulfur and Related Polymers*, Interscience, New York, 1965 ; Bertozzi, E. R., *Rubber Chem. Technol.*, *41* (1968), p. 114 ; Gobran, R. H., Berenbaum, M. B., *Polysulfide and Monosulfide Elastomers*, cap. 8C, în *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers* de J. F. Kennedy şi E. G. Tornquist (ed.), Wiley, New York, 1969 ; Dachselt, E., *Thioplaste*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1971 ; Şleahter, R. A., Novoselok, F. B., *Polisulfidnie kauciuki*, cap. 27, în *Sinteticeskii kauciuk*, I. V. Garmonov (redactor), ediţia a 2-a, Himiia, Leningrad, 1983.

CAUCIUC SILICORGANIC, polimeri silicorganici având proprietăţi de cauciuc. **C.s.** care se produc industrial aparţin clasei poliorganosiloxanilor, cu structura :



unde R şi R′ — alchil, alchenil sau aril, R″ — hidrogen, alchil sau trioorganosilil. În afara cauciucurilor solide se produc dispersii apoase (v. *Latexuri sintetice*) şi oligomeri (v. *Cauciucuri lichide*).

Structură şi proprietăţi. Tipurile industriale de **c.s.** au macromoleculele construite din unităţi dimetilsiloxanice (**c.s.m.**), pot conţine pînă la 1% unităţi metilvinilsiloxanice (**c.s.v.**), 5 — 10% unităţi difenilsiloxanice (**c.s.f.**), 5 — 10% unităţi metilfenilsiloxanice (**c.s.m.f.**) şi pînă la 1% unităţi metilvinilsiloxanice (**c.s.f.v.**); sorturile speciale rezistente la ulei sînt cauciucuri *fluorosilicorganice* (**f.c.s.**), în care $R = CF_3—CH_2—CH_2—$ iar $R' = CH_3—$. În afara tipurilor industriale se cunosc şi **c.s.** conţinînd grupa CN la substituentul alchil, care au rezistenţă la uleiuri similară cu **f.c.s.**, precum şi **c.s.** cu grupe terminale trimetilsilil. Pe lîngă cauciucuri cu structură polisiloxanică se cunosc o serie de alţi polimeri, cu comportare de cauciuc, avînd structură de : poliarilensiloxani, poliorganalchilensilani, polielementorganosiloxani, policarboranilensiloxani (v. *Polimeri silicorganici*). În continuare, atenţia se va concentra asupra tipurilor de cauciucuri cu structură polisiloxanică, produse industrial. Acestea se prezintă ca un material amorf, transparent, incolor, inodor, insipid. Masa moleculară a cauciucurilor solide este în domeniul $3 \cdot 10^5 \ldots 8 \cdot 10^5$, iar distribuţia maselor moleculare este relativ largă, caracterizat prin $M_w/M_n = 3 \ldots 8$. Relaţii între viscozitatea caracteristică şi masa moleculară $[\eta] = 2{,}15 \cdot 10^{-4} M^{0{,}65}$ pentru **c.s.m.** în toluen şi $[\eta] = 4{,}91 \cdot 10^{-5} M^{0{,}715}$, pentru **f.c.s.** în acetat de etil. Cîteva proprietăţi fizice tipice sînt prezentate în tabelul 1. **C.s.m.** şi **c.s.v.** sînt solubile în hidrocarburi, eteri şi esteri dar nu se dizolvă în alcooli, cetone, nitrometan ; **f.c.s.** se dizolvă în esteri şi este insolubil în hidrocarburi. Comportarea chimică a **c.s.** este legată de prezenţa în macromoleculele respective

Tabelul 1

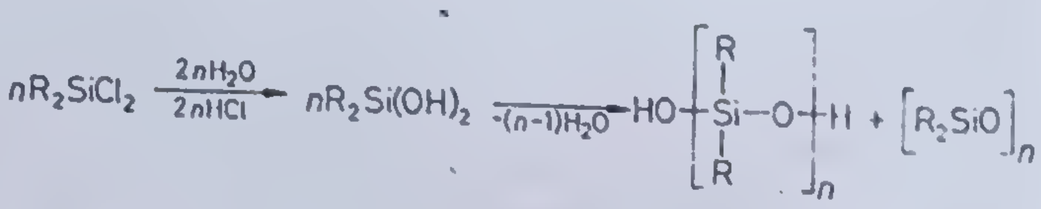
Proprietăţi tipice ale cauciucurilor silicorganice

Proprietăţi	
Masa specifică, $g \cdot cm^{-3}$	0,96—0,98
Temperatura de vitrifiere, °C	cca—130
Densitatea energiei coezive, $J \cdot cm^{-3}$	230
Coeficientul de termoconductibilitate, $W \cdot m^{-1} \circ K^{-1}$	0,17
Capacitatea calorică, $kJ \cdot (kg \cdot K)^{-1}$	1,2
Coeficientul de dilatare termică liniară, K^{-1}	$2 \cdot 10^{-4} \ldots 4 \cdot 10^{-4}$

a trei tipuri de centri reactivi : legături siloxanice, grupe laterale organice şi grupe terminale silanol. Grupele laterale organice participă mai ales la reacţii homolitice pe cînd pentru legăturile siloxanice şi grupele silanol sînt caracteristice reacţiile heterolitice. Reactanţii polari (alcalii, amine, acizi etc.) pot provoca diferite reacţii de scindare a legăturilor siloxanice din catena principală, urmate de ciclizare (eventual de repolimerizarea ciclurilor), transpoziţii, reticulare, distrucţie precum şi policondensarea grupelor silonal terminale (cu eliminare de apă). Grupele silanol terminale pot reacţiona cu alcoxizi cu scindare de alcool după reacţia :

unde $X = \frac{1}{3}Al, \frac{1}{4}Si, \frac{1}{4}Ti$ etc. Sensibilitatea legăturilor Si—O şi a grupelor Si—OH la reacţii heterolitice face ca impurităţile ionice din **c.s.** să fie dăunătoare prin reacţiile nedorite pe care le pot provoca în timpul prelucrării şi/sau exploatării produselor vulcanizate. **C.s.** sînt rezistente la degradare termooxidantă (cel puţin pînă la 150°C), la acţiunea ozonului şi a radiaţiei. Radiaţiile de înaltă energie provoacă structurarea **c.s.**, acest proces fiind mai pronunţat pentru **c.s.m.** şi **c.s.v.**, pe cînd cauciucurile conţinînd substituenţi fenil sînt mai puţin sensibile.

Obţinere. **C.s.** se obţin, principial, printr-un proces tehnologic ce cuprinde trei etape principale : condensarea hidrolitică a diorganodiclorosilanilor, depolimerizarea produselor rezultate la condensarea hidrolitică şi polimerizarea diorganociclosiloxanilor. Puritatea diorganodiclorosilanului iniţial este foarte importantă, fiind nedorite produsele monoclorurate (care întrerup lanţul polimerizării) cît şi produsele triclorurate care conduc la polimeri ramificaţi şi reticulaţi încă în faza de sinteză. Schema tehnologică a instalaţiei de condensare hidrolitică (discontinuă) a dimetildiclorosilanului este prezentată în figura 1. Reacţia de condensare hidrolitică decurge după ecuaţia globală



din care rezultă un amestec (în cantităţi aproximativ egale) de oligodimetilsiloxani liniari şi ciclici ; condensarea hidrolitică este endotermă dar dizolvarea acidului clorhidric în excesul de apă asigură căldura necesară, surplusul trebuind să fie eliminat prin răcirea corespunzătoare a reactorului de hidroliză. Amestecul de oligodimetilsiloxani este supus depolimerizării la 140 — 160°C, în vid, în prezenţa KOH,

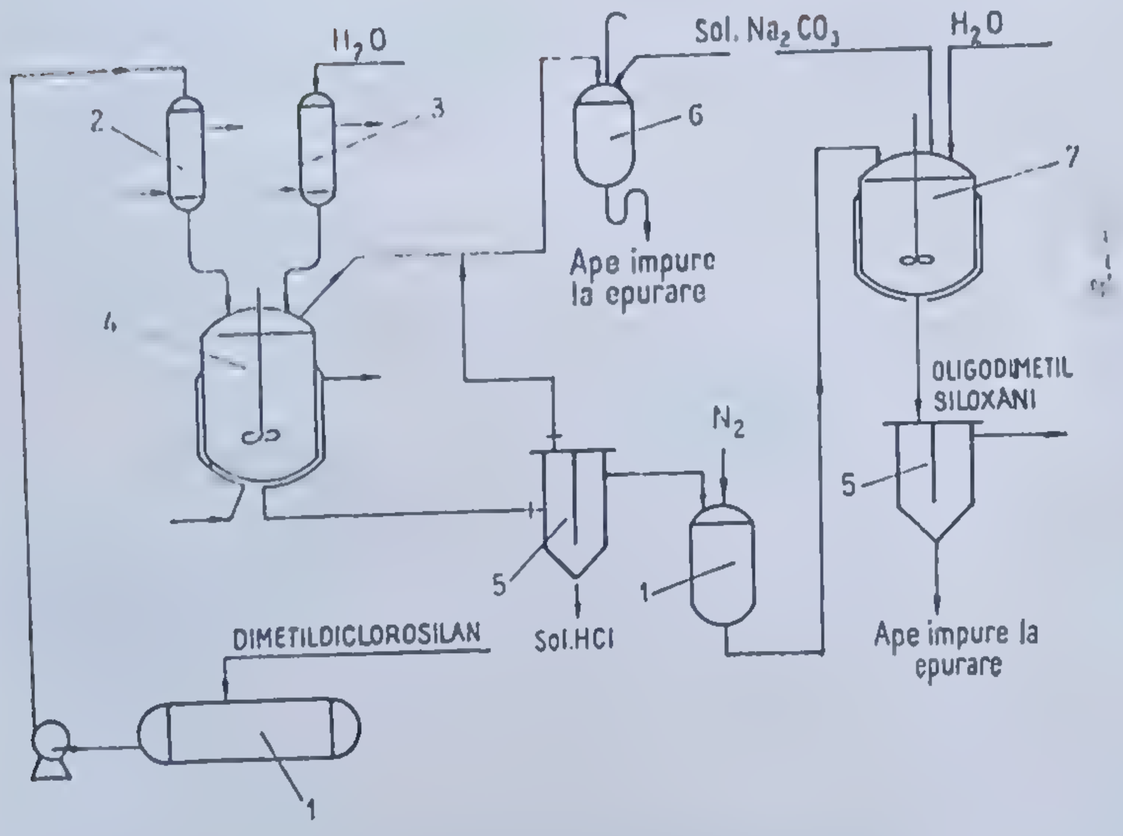


Fig. 1. Schema instalației de condensare hidrolitică în sistem discontinuu a dimetildiclorosilanului :
1 — rezervor ; *2*, *3* — răcitoare ; *4* — reactor de hidroliză ; *5* — vas florentin ; *6* — închidere hidraulică ; *7* — neutralizator.

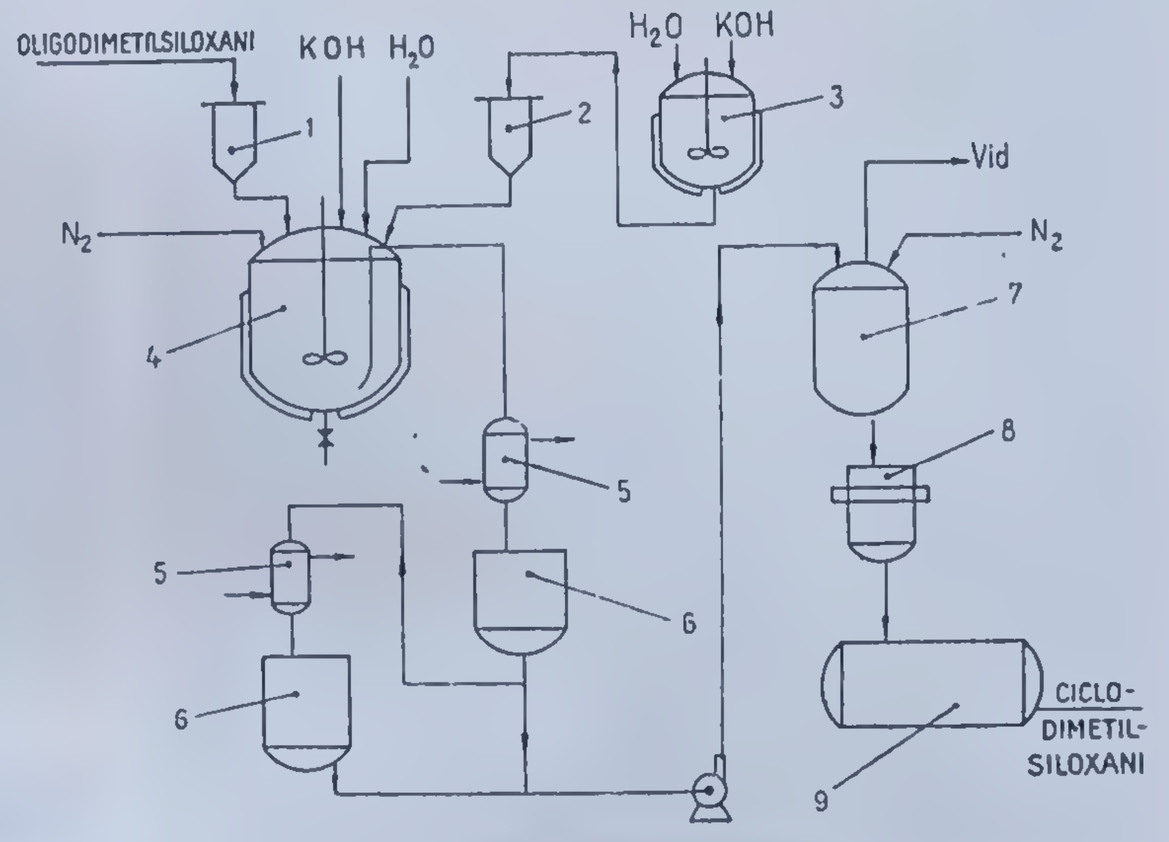
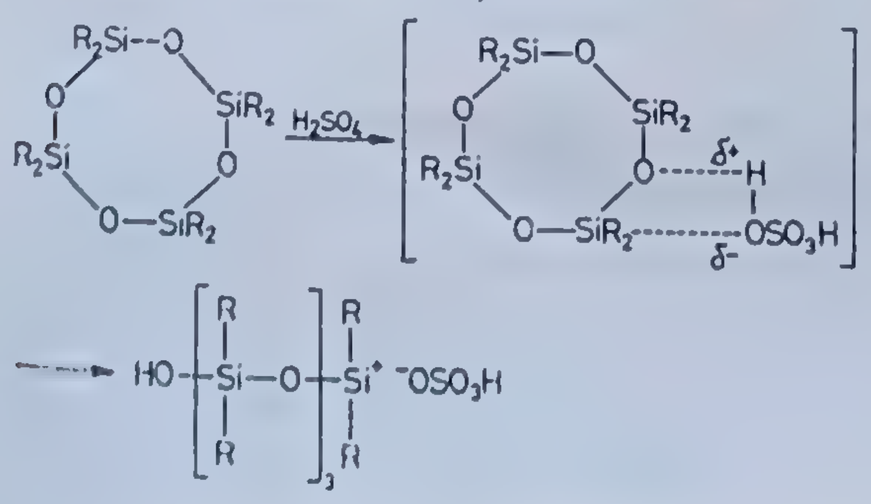


Fig. 2. Schema instalației de depolimerizare a oligodimetilsiloxanilor :
1, *2* — vase de măsură ; *3* — vas de pregătire a soluției de catalizator ; *4* — reactor de depolimerizare ; *5* — condensatoare ; *6* — colectoare ; *7* — uscător ; *8* — filtru ; *9* — rezervor.

în instalația prezentată schematic în figura 2. Oligomerii liniari sînt transformați în compuși ciclici, amestecul rezultat conținînd aproximativ 5% trimer, 60—85% tetramer, 15—20% pentamer, 0,5% hexamer și trece la faza de polimerizare. Pentru obținerea polidiorganosiloxanilor liniari prin deschiderea ciclurilor se utilizează inițiatori cationici (acizi minerali, acid oxalic, KF, BF_3 etc.) sau anionici (NaOH, KOH, R_3SiONa, $R_4N(OSiR_2)_n OH$, R_4NOH etc.), un exemplu aplicat industrial fiind amestecul dimetilciclosiloxan : sulfat de aluminiu : acid sulfuric în raportul 10 : 5 : 0,2. Reacția de polimerizare ionică, cu catalizator acid, prin deschiderea ciclosiloxanilor, este inițiată astfel :



Centrul activ realizează creșterea catenei prin deschiderea unor noi cicluri. Întreruperea lanțului cinetic are loc, de obicei, prin reacția macrocationului cu întrerupător special introdus în sistem. Cu catalizator bazic, reacția de polimerizare decurge principial similar. Polimerizarea se realizează, de obicei, în sistem continuu, într-un polimerizator cu melc inclus în instalația prezentată în figura 3. Polimerul rezultat este lăsat 20— 40 h pentru „maturare", timp în care masa moleculară crește pînă la nivelul stabilit. Apoi polimerul se spală cu apă caldă (50°C) pentru îndepărtarea resturilor de catalizator și se usucă (80°C) ; ambele operații se pot executa pe valț sau în utilaje special destinate acestui scop. C.s. se livrează ca atare sau sub formă de compoziții executate în aceleași fabrici în care se sintetizează (cu sau fără agent de reticulare).

Tipuri și mărci (pentru cauciucuri și compoziții) : SKT, SKTV, SKTE, SKTFV, SKTFT (U.R.S.S.), Lukopren (R. S. Cehoslovacă), NG (R. D. Germană), Silastomer (Anglia), Rhodorsil, Silastene (Franța), Silopren (R. F. Germania), SE, DC, Silastic (S.U.A.), KE (Japonia).

Compoziții. Compozițiile pe bază de c.s. se execută și se prelucrează pe utilajele obișnuite în întreprinderile prelucrătoare de cauciuc. Datorită structurii chimice specifice, c.s. nu este miscibil cu alte cauciucuri ; aceasta face absolut necesar ca utilajele pe care se prelucrează să fie foarte curate, fără resturi din alte compoziții. Șarjele utilizate, în proporție de

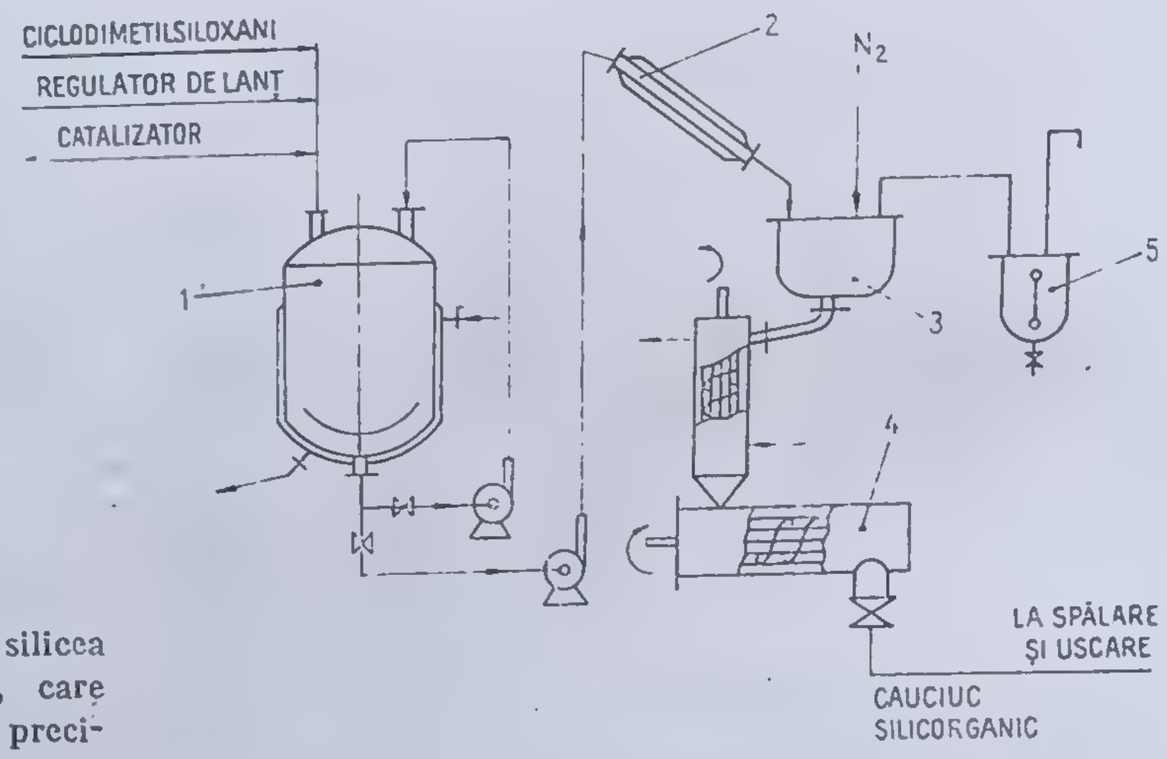


Fig. 3. Schema instalației de polimerizare a ciclodimetilsiloxanilor pentru obținerea cauciucului polidimetilsiloxanic : *1* — vas de amestecare a masei de polimerizare ; *2* — preîncălzitor ; *3* — uscător cu talere ; *4* — reactor de polimerizare cu melc ; *5* — colector cu închidere hidraulic.

20—60 p (p—părți masă la 100 părți masă de c.s.), sînt silicea pirogenă cu suprafața specifică 150 — 300 $m^2 \cdot g^{-1}$, care are un puternic efect ranforsant, silicea activă de precipitare cu suprafața specifică 50 $m^2 \cdot g^{-1}$, care are un efect ranforsant mediu, precum și șarje neranforsante (de ex. TiO_2). Datorită faptului că grupele terminale ale polisiloxanilor pot reacționa cu grupele silanol de pe suprafața șarjei (în special la silicea pirogenă), compozițiile șarjate au tendința de structurare și pierdere a prelucrabilității iar pentru preîntîmpinarea acestui inconvenient se introduc ingrediente speciale antistructurante (1—10 p) cum ar fi silanoli, alcoxisilani etc., care blochează grupele silanol de pe suprafața șarjei ; utilizarea ingredientelor antistructurante permite menținerea prelucrabilității minimum 6 luni (în loc de cîteva ore). În compozițiile de c.s. nu se utilizează plastifianți, polimerul fiind obținut din sinteză cu caracteristici adecvate. Pentru creșterea termostabilității, în compoziții se introduc termostabilizatori specifici cum ar fi Fe_2O_3 (pînă la 10 p), TiO_2 (pînă la 20 p), negru de fum de lampă sau de furnal (1 p), săruri sau săruri complexe de Ce (⩽1 p). Vulcanizarea la temperatură ridicată (150°C și peste) se realizează în matriță, în etuvă, în baie de săruri, în pat fluidizat, în cîmp de înaltă frecvență, prin mecanism radicalic, cu ajutorul peroxizilor organici : (0,3 — 3 p) pentru toate tipurile de c.s. se pot utiliza peroxid de benzoil, peroxid de 2,4-diclorobenzoil, iar pentru sorturile ce conțin grupe vinil se pot utiliza și peroxid de dicumil, peroxid de *terț*-butil, *terț*-butilperbenzoat, 2,5-di(terțbutilperoxi)-2,5-dimetilhexan etc. C.s. se pot vulcaniza și cu radiații de înaltă energie (de obicei radiații γ), dozele practicate variind în domeniul 5—25 Mr, în funcție de tipul cauciucului. C.s. vulcanizate sînt supuse unei operații de postvulcanizare (6—24 h la 200—250°C), pentru creșterea termostabilității și reducerea deformării remanente. În timpul postvulcanizării se îndepărtează produsele volatile, se formează punți de reticulare suplimentare, se scindează unele legături mai puțin rezistente. Pentru realizarea unei postvulcanizări optime, încălzirea trebuie să se realizeze în curent de aer proaspăt, la un debit de 125 $dm^3 \cdot min^{-1}$ pentru fiecare kilogram de vulcanizat ; evitarea formării de pori în produsele groase se obține prin creșterea treptată a temperaturii pînă la atingerea nivelului de regim. O rețetă de referință pentru c.s.v. (0,5 % unități metilvinilsiloxanice) conține : c.s.v. — 100 p ; silice pirogenă — 35 p ; agent antistructurant (metilfenildimetoxisilan) — 8 p ; dicumilperoxid — 0,4 p. Vulcanizarea în matriță 10—30 min la 150°C urmată de postvulcanizare (6—21h la 200°C.

Proprietăți și utilizări ale c.s. *vulcanizate.* Domeniile valorilor uzuale ale indicatorilor fizici sînt redate în tabelul 2. La temperaturi scăzute, c.s. depășesc toate celelalte cauciucuri,

Tabelul 2

Principalele proprietăți fizice ale cauciucurilor silicorganice vulcanizate

Proprietăți		Domenii de valori
Rezistența la tracțiune, MPa		6—11
Alungirea relativă la rupere, %		350—600
Alungirea remanentă, %		<12
Termostabilitatea (durata de exploatare la temperatură ridicată pînă la scăderea alungirii relative la rupere sub 50 %)		
	150°C	30 ani
	200°C	6 ani
	250°C	2 ani
	370°C	7 zile
	425°C	2 ore
Rezistența la temperatură (rezistența la tracțiune, determinată la temperatura prescrisă), MPa		
	20°C	6
	50°C	5,5
	100°C	5
	200°C	4
	250°C	3,5
Proprietăți electrice (la 1 MHz)		
permitivitatea dielectrică		2—4
tangenta unghiului de pierderi		10^{-2}—10^{-4}
rezistența la străpungere, $kV \cdot mm^{-1}$		15—40
rezistivitatea electrică de volum, $\Omega \cdot cm^{-3}$		
	la 20°C	10^{15}
	la 250°C	10^{11}

manifestînd elasticitate înaltă, pînă la cca —100°C. Proprietățile dielectrice sînt, de asemenea, deosebit de bune chiar în condiții dificile (temperatură, umiditate). Valoarea de utilizare a reperelor de etanșare din c.s. este limitată, de obicei, de deformarea remanentă la compresie (în testul obișnuit, de comprimare 24 h la 250°C și repaus de 24 h fără sarcină, nu trebuie să depășească 50 %) ; pentru alte utilizări este decisivă relaxarea efortului la temperatură în vid, în mediu inert sau în atmosferă. Aceste proprietăți sînt influențate decisiv de tipul c.s., tipul și propoziția agentului de vulcanizare și de stabilirea regimului de vulcanizare — postvulcanizare. C.s.

au rezistență superioară în atmosferă. Comportarea la diferite medii de lucru este prezentată în tabelul 3. La ardere, la suprafața c.s. vulcanizate se formează un strat de SiO_2 care mărește rezistența la ablație. C.s. au permeabilitate la gaze mai mare

Tabelul 3

Rezistența cauciucurilor silicorganice vulcanizate la acțiunea diferitelor medii

Mediul	Durata, h	Temperatura, °C	Umflarea, %	
			c.s.v.	f.c.s.
Apă	100	70	1	3
Apă oxigenată 90%	1000	20	11	—
Acid clorhidric 35%	24	20	45	—
Hidroxid de sodiu 40%	24	20	1	—
Amoniac 35%	24	20	5	—
Izooctan	100	40	200	10
Toluen	24	40	200	23
Tetraclorură de carbon	168	20	170	25
Etanol	72	20	2	5
Etilenglicol	168	100	1	1
Dibutilftalat	24	65	40	35
Anilină	24	120	42	—
Ulei de transformator	100	100	58	1
Ulei de turbină	130	24	27	9
Kerosin	100	70	150	10

decît alte cauciucuri. Din punct de vedere fiziologic sînt inerte. C.s. se utilizează în cantitățile cele mai mari pentru izolații de cabluri, mașini și aparate electrice. În construcțiile aerospațiale se utilizează pentru conducte și garnituri termorezistente, pentru acoperiri antiablative. Proprietățile de permeabilitate sînt utilizate la realizarea de membrane selective. În producția de aparatură și mecanică fină, repercle de c.s. permit realizarea unor performanțe și fiabilități superioare. Proprietățile fiziologice permit realizarea de repere biomedicale (sonde, catetere etc.) și repere implantabile în organism (valvule pentru inimă, implanturi în alte organe).
Sin. : *Cauciuc siliconic, Cauciuc siloxanic*

Bibl. : Noll, W., *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim, 1960 ; ediția a 2-a, 1968 ; traducere în l. română, Ed. Tehnică, București, 1969 ; Meals, R. N., Lewis, F. M. *Silicones*, Reinhold, New York, 1961 ; traducere în l. rusă, Himiia, Moskva, 1964 ; Lewis, F. M., *Rubber Chem. Technol. 35* (1962), p. 1222 ; Morgan, E. R., Lindner, H. F., *Rubber Age 99*, nr. 11 (1967), p. 93 ; Reihsfeld, V. O. (redactor), *Himiia i tehnologhia kremniiorganiceskih elastomerov*, Himiia, Leningrad, 1973 : Schätz, M., *Silikonovii kaucluk*, SNTL, Praga, 1971 ; traducere în l. rusă, Himiia, Leningrad, 1975 ; Grinblat, M. P., Demenskaia, N. F., Kuzminova, N. M., *Siloksanovie kauciuki i rezinovie smesi na ih osnove*, ȚNIITEneftehim, Moskva, 1979 ; Polmanteer, K. E., *Rubber Chem., Technol. 54* (1981), p. 1051 ; Iujelevski, Iu. A., Kagan, E. G., *Siloksanovie kauciuki*, cap. 24 în *Sinteticeskii kauciuk*, I. V. Garmonov (redactor), ediția a 2-a, Himiia, Leningrad, 1983.

CAUCIUC URETANIC, copolimeri conținînd segmente flexibile din oligomeri și segmente rigide cu structură de izocianați, dioluretani sau ureouretani. C.u. se grupează în trei mari categorii : *prelucrabile pe valț* (c.u.v.), *prelucrabile prin turnare* (c.u.t.) și *termoelastoplastice* (c.u.e.). (V și *Poliuretani, Cauciucuri lichide.*)

Structură și proprietăți. Macromoleculele c.u.v. și c.u.t. tipice conțin segmente din oligomerii inițiali și diferite grupe funcționale (uretanice, esterice etc.) dispuse de-a lungul catenei. C.u.e. sînt copolimeri bloc de tipul $(AB)_n$, în care blocurile oligomere flexibile și blocurile dioluretanice rigide formează microfaze distincte (sînt termodinamic nemiscibile) ; asocierea blocurilor rigide, cu legături de hidrogen și interacțiuni intermoleculare destul de puternice, asigură lipsa curgerii acestor polimeri la temperatura camerei (și la temperaturi care nu depășesc mult acest nivel) ; faza rigidă ocupă domenii discrete în matricea formată de faza flexibilă. Masa specifică și energia coezivă molară (densitatea energiei de coeziune) se deosebesc după natura segmentelor flexibile :

natura segmentelor flexibile	masa specifică, $g \cdot cm^{-3}$	energia coezivă molară, $kJ \cdot mol^{-1}$
oligodiendioli	0,92—0,98	—
oligoeteri	1,03—1,10	380
oligoesteri	1,10—1,25	590

Principalele proprietăți fizice ale c.u. au valori în domeniile următoare : masa specifică 1,10...1,30 $g \cdot cm^{-3}$; temperatura de nefragilitate —50...—68°C ; contracția liniară 1... 2,6% ; coeficientul de dilatare liniară $(0,7...1,4) \cdot 10^{-4}$ $cm/(cm \cdot K)$; coeficientul de conductivitate termică 5,20... 6,70 $J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$; deformarea remanentă la compresie 7... 25%. Structura oligomerilor determină și capacitatea de cristalizare a c.u. ; reducerea pînă la anulare a tendinței de cristalizare se obține prin utilizarea unor oligomeri obținuți din amestecuri de monomeri și prin realizarea unei rețele de vulcanizare cu densitate mare. Forța interacțiunilor intermoleculare, în funcție de natura oligomerului inițial, scade în ordinea : oligoesteri > oligoeteri > oligodiendioli ; în același sens scade temperatura de vitrifiere. Interacțiunile intermoleculare puternice existente între macromoleculele c.u. le conferă caracteristici fizico-mecanice superioare. Reducerea masei moleculare a oligomerilor inițiali (deci creșterea concentrației grupelor uretanice care au energie molară de coeziune mare precum și posibilități de formare a legăturilor de hidrogen), precum și favorizarea tendinței de cristalizare conduc la creșterea modulului și a rezistenței la tracțiune, a durității, a rezistenței la sfîșiere și la abraziune. Mărirea masei moleculare a blocurilor uretanice rigide în c.u.e. poate fi însoțită de scăderea temperaturii de vitrifiere și creșterea elasticității, ceea ce se explică prin circumstanțe mai favorabile de separare a microfazelor și, în consecință, de punere în valoare a proprietăților fazei flexibile. În astfel de structuri blocurile rigide joacă un rol similar cu șarjele active în *cauciucurile de utilizare generală* : creșterea concentrației blocurilor conduce la creșterea modulului și a rezistenței la tracțiune (statică) precum și a durității c.u.e. Atunci cînd la sinteza c.u. se utilizează glicoli ca agenți de prelungire a catenei, influența naturii diizocianatului este mai pronunțată decît la utilizarea diaminelor. Utilizarea diizocianaților alifatici conduce la c.u. cu temperatură de vitrifiere mai scăzută, elasticitate mai mare, rezistență la tracțiune și duritate mai reduse decît în cazul utilizării diizocianaților aromatici. În general, la creșterea densității de reticulare, modulul și rezistența la tracțiune precum și duritatea c.u. variază nemonoton, avînd un minim în domeniul $(4—5) \cdot 10^3$ al masei moleculare medii a segmentului catenei aflat între două puncte succesive de reticulare. Creșterea densității de reticulare reduce gonflarea în uleiuri și solvenți, dar această caracteristică este influențată și de natura oligomerului inițial, cele mai rezistente fiind c.u. pe bază de oligoesteri și cele mai puțin rezistente — cele pe bază de oligodiendioli. În c.u. cu catena construită statistic, creșterea distribuției masei moleculare a oligomerului inițial conduce la scăderea rezistenței la tracțiune, scăderea temperaturii de vitrifiere, creșterea tendinței de cristalizare. În c.u.e., creșterea distribuției masei moleculare a blocurilor flexibile reduce temperatura de vitrifiere iar îngustarea distribuției maselor moleculare a blocurilor rigide conduce la creșterea modulului și rezistenței la tracțiune. În general, c.u. posedă rezistență bună la abraziune la temperatura camerei, dar este influențată defavorabil de creșterea temperaturii. Proprietățile electrice sînt bune în absența umidității ; ca-

racterul hidrofil este determinat, în principal, de structura oligomerului inițial.

Rezistența la temperatură a **c.u.** de toate tipurile este relativ redusă și, prin creșterea temperaturii pînă la 70—80°C, are loc o scădere însemnată a principalelor caracteristici fizico-mecanice, fenomenul fiind reversibil la scăderea temperaturii deoarece este datorat interacțiunilor intermoleculare; la încălzire peste 100°C pot avea loc modificări ireversibile, din cauza distrugerii unor legături chimice. **C.u.** pe bază de oligoeteri au termostabilitate mai redusă decît cele pe bază de oligoesteri; sub aspectul termostabilității, celelalte tipuri de legături din structura **c.u.** pot fi grupate în ordine descrescătoare astfel: uree > uretan > biuret > alofanat. În structura segmentelor rigide, izocianații aromatici asigură termostabilitate superioară comparativ cu izocianații alifatici. **C.u.**, în special cele pe bază de oligoesteri, sînt sensibile la distrucție hidrolitică astfel că, după imersie de 180 zile în apă la 50°C, rezistența la tracțiune scade cu 20—50%; acizii organici puși în libertate la hidroliza poliesteruretanilor fac ca distrucția să decurgă în regim autocatalitic și, concomitent, pot fi scindate și legăturile de tip uree sau uretan. Rezistența **c.u.** la hidroliză crește cu creșterea lungimii catenei metilenice a glicolilor; pentru mărirea stabilității se pot introduce la sinteză carbodiimide care, reacționînd cu acizii carboxilici formați, îi blochează prin formarea unor noi legături biuretice. Hidroliza **c.u.** este accelerată de acizi, baze, acceleratorii vulcanizării cu sulf (ceea ce explică stabilitatea redusă la hidroliză a **c.u.v.**). La temperaturi peste 100°C, **c.u.** suferă distrucție și sub acțiunea acizilor organici, alcoolilor, cetonelor, esterilor, hidrocarburilor aromatice; peste 200°C descompunerea **c.u.** poate decurge cu formarea de izocianați toxici. La acțiunea agenților atmosferici, a radiației ultraviolete, **c.u.** sînt destul de rezistente. Este de remarcat rezistența bună la acțiunea radiației de înaltă energie (la doze de radiație γ de 10^9 rad proprietățile fizico-mecanice sînt afectate în mică măsură). La temperaturi moderate, **c.u.** sînt inerte din punct de vedere fiziologic.

Obținere. Sinteza **c.u.** se realizează în două etape principale: *sinteza prepolimerilor* și *sinteza* **c.u.**

Sinteza prepolimerilor constă în reacția unor oligomeri (polieteri, poliesteri, oligodiendioli, cu masa moleculară 1000—3000), cu exces de izocianat:

$$n\text{HO} - \text{R} - \text{OH} + (n+1)\,\text{OCN}-\text{R}' - \text{CNO} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{OCN}-(\text{R}' - \text{NHOCO} - \text{R} - \text{OCONH} -)_n - \text{R}'-\text{NCO} \quad (\text{I})$$

Prepolimerii pe bază de oligoesteri au stabilitate mult mai redusă decît cei pe bază de oligoeteri sau oligodiendioli; aceștia din urmă se pot depozita timp îndelungat în absența aerului și umidității și se livrează drept **c.u.** lichide (v. *Cauciucuri lichide*).

Sinteza **c.u.** are loc prin reacția prepolimerilor cu *agenți prelungitori de catenă* sau de *ramificare*, cei mai uzuali fiind dioli alifatici sau alchilaromatici cu moleculă mică:

$$m\text{I} + m\text{HO}-\text{R}''-\text{OH} \rightarrow$$

$$\text{OCN} - (\text{R}' - \text{NHOCO} - \text{R} - \text{OCONH}-)_n - \text{R}' -$$

$$-[-\text{NHOCO}-\text{R}''-\text{OCOHN}-(\text{R}'-\text{NHOCO}-$$

$$-\text{R}-\text{OCONH})]_{m-1}-\text{NHOCO}-\text{R}''-\text{OH}$$

Variind raportul molar NCO/OH se obțin **c.u.** cu macromolecule avînd diferite grupe terminale. **C.u.v.** sînt polimeri liniari obținuți cu un raport NCO/OH mult subunitar; **c.u.e.** se sintetizează lucrînd cu un raport NCO/OH mult supraunitar; la un raport NCO/OH apropiat de unitate, pe lîngă legăturile uretanice, se formează și grupe laterale alofanat, ceea ce dă posibilitatea ramificării. **C.u.t.** cu duritate mică se obțin utilizînd trioli (glicerină, trimetilolpropan) drept prelungitori de catenă, astfel că rezultă polimeri cu rețea tridimensională. Pentru a obține **c.u.t.** cu duritate mare se folosesc drept prelungitori de catenă diamine (4,4′-metilen-*bis*-(*o*-cloroanilină) MOCA); reacția decurgînd cu exces de grupe izocianat se formează legături transversale cu structură biuret. Prin hidroliza parțială a prepolimerilor rezultă grupe $-\text{NH}_2$ și se degajă CO_2; amina rezultată realizează prelungirea catenei și ramificarea iar CO_2 poate realiza expandarea (v. *Spume poliuretanice*). Cele mai multe **c.u.v.** și **c.u.t.** produse industrial pleacă de la (co)oligoesteri (adipați de etilen-, dietilen-, hexametilen-, neopentilglicol). Dintre oligoeteri, cel mai utilizat este politetrametilendiolul (polibutilenglicolul). Principalii diizocianați utilizați industrial sînt: 1,5-naftilen-, 4,4′-difenilmetan-, 2,4-toluilen-(TDI), 1,6-hexametilendiizocianat (HDI). **C.u.e.** se realizează adesea pe bază de polibutilenadipat sau polibutilendiol cu 4,4′-difenilmetandiizocianat și folosind 1,4-butilenglicol ca prelungitor de catenă. Drept catalizatori în sinteza **c.u.** se utilizează amine terțiare, compuși organici ai Sn, Fe, Cu, Co, Ni. Procesul tehnologic de obținere a **c.u.**, incluzînd obținerea produselor finite, cuprinde, în principiu, patru etape principale: 1) uscarea oligomerului cu grupe hidroxil terminale în vid (0,0005—0,002 MPa), în care scop sînt eficiente instalațiile continue în care produsul este pulverizat cu aer cald și apoi se usucă în film subțire (fig. 1); 2a) pentru obținerea **c.u.** în stare lichidă în procedeu continuu într-o singură fază, în capul de amestecare se introduc (de ex. folosind pompe cu roți dințate) oligomerul, agentul prelungitor de catenă, diizocia-

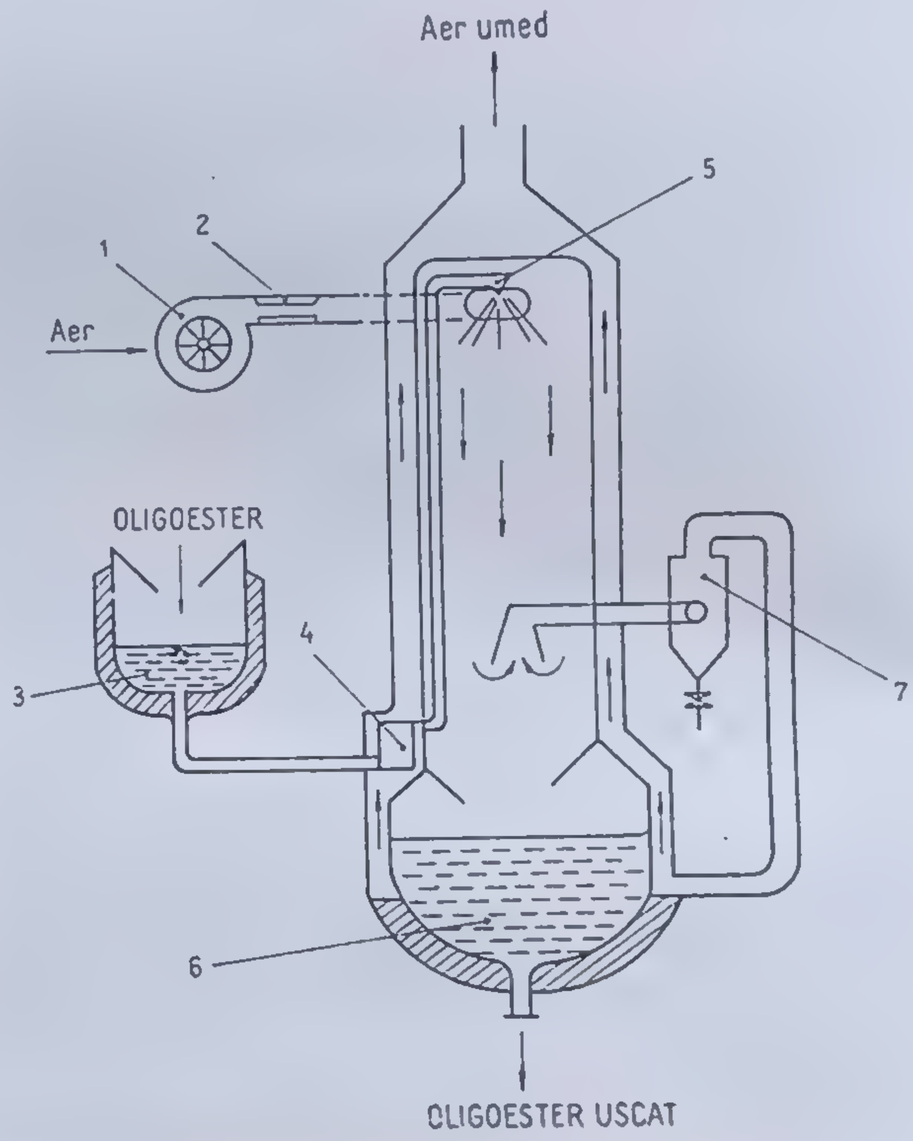


Fig. 1. Instalație de uscare a oligoesterului:
1 — suflantă pentru aer; *2* — încălzitor electric; *3* — preîncălzitor cu manta de ulei; *4* — pompă de dozare; *5* — pulverizator; *6* — blaz încălzit cu manta de ulei; *7* — ciclon.

natul și catalizatorul, durata reacției fiind cîteva secunde la temperaturi între 60 și 120°C (în funcție de rețetă), utilizînd agitare cu turație mare; 2b) la obținerea **c.u.** în două faze, în capul de amestecare se introduc, pe de o parte, prepolimerul, iar pe de altă parte agentul prelungitor de catenă și catalizatorul; 3) **c.u.t.** obținute în faza a doua se

toarnă în matriţa încălzită, tratată antiadeziv, unde se menţine 5—60 min la temperatura de 95—150°C; **c.u.v.** şi **c.u.e.** se obţin, obişnuit, în instalaţii continue, în care produsul este încălzit după un regim de temperatură prescris, pe o bandă transportoare metalică; 4) produsele turnate se postvulcanizează, după scoaterea din matriţă, timp de 2—12 h la 100...130°C şi apoi se „maturează" la temperatura camerei 1—12 zile; **c.u.v.** şi **c.u.e.**, după descărcarea de pe bandă se termostatează după un regim similar cu postvulcanizarea **c.u.t.** sau se „maturează" 48 h la temperatura camerei. Pentru a asigura obţinerea unor **c.u.** cu proprietăţi superioare, uniforme şi reproductibile, de importanţă deosebită este puritatea materiilor prime (în special trebuie eliminate impurităţile ce reacţionează cu izocianaţii), precizia dozării reactanţilor şi respectarea parametrilor de operare.

Tipuri şi mărci: **c.u.v.** SKU-8, SKU-8PG, SKU-8PF, SKU-8PFD (U.R.S.S.), Urepan (R.F. Germania), Genthane S, Genthane SR, Elastothane 455, Adiprene C, Adiprene CM (S.U.A.); **c.u.t.** SKU-6, SKU-7, SKU-V, SKU-PFL (U.R.S.S.), Sispur EG (R. D. Germană), Vulkollan, Durethan (R. F. Germania), Adiprene, Cyanaprene, Multrathane, Solithane (S.U.A.); **c.u.e.** UK-1 (U.R.S.S.), Sispur ET. (R.D. Germană), Desmopan Elastollan, Desmocoll (R.F. Germania), Jectothane, Texin, Esthane, Roylar (S.U.A.). **C.u.v.** au masa moleculară în domeniul $3 \cdot 10^4$, fiind anume concepute pentru a fi prelucrabile pe utilajele uzuale. Întreg procesul tehnologic, inclusiv vulcanizarea la temperatură şi presiune ridicată, este analog prelucrării compoziţiilor din cauciucurile convenţionale. Sinteza se realizează cu un mic exces de oligomer cu grupe terminale —OH, asigurîndu-se stabilitatea cauciucului. Oligoester- şi oligoesteruretanii nu necesită stabilizator; atunci cînd, pentru a crea posibilitatea vulcanizării cu sulf, structura oligomerului are o anumită nesaturare, **c.u.v.** respectiv conţine şi un antioxidant ca stabilizator. Pentru şarjare se utilizează negru de fum sau silice activă, în vederea creşterii durităţii şi a altor caracteristici fizico-mecanice. Pentru vulcanizare se utilizează dimerul toluilendiizocianatului (care la temperatura de vulcanizare de 130...150°C se scindează în monomer, reactiv) sau amestecul acestuia cu dicumilperoxid. Prin adiţia grupelor —NCO la grupele uretanice din catena principală se realizează reticularea prin formarea de punţi cu structură alofanică. În grupa de vulcanizare se introduc, de obicei, amine cu rol de catalizator pentru scindarea dimerului şi care participă şi la reacţii de prelungire a catenei; aminele substituite reacţionează în continuare cu grupe —NCO ale macromoleculelor, formînd legături suplimentare biuretice şi asigurînd astfel proprietăţi fizico-mecanice superioare. Legăturile intermoleculare astfel formate sînt relativ lungi şi flexibile, ceea ce permite orientarea macromoleculelor în cîmpul forţelor mecanice astfel ca să se realizeze mai multe interacţiuni intercatenare şi, de aceea, **c.u.** reticulate cu diizocianaţi au proprietăţi superioare. La vulcanizarea cu peroxizi şi cu sulf (ultimul se foloseşte la oligodienuretani) se formează legături intermoleculare mai puternice dar mai scurte, care îngreuiază orientarea şi, în consecinţă, astfel de vulcanizate vor prezenta valori mai mici ale durităţii, modulului şi rezistenţei la tracţiune, concomitent cu deformare remanentă la compresie mai redusă. Şarjarea cu negru de fum sau silice activă îmbunătăţeşte unii indicatori fizico-mecanici. De asemenea, cu sisteme de reticulare mixte (izocianat plus peroxid) se obţin vulcanizate mai dure, cu rezistenţă superioară şi stabilitate hidrolitică îmbunătăţită.

C.u.t. au fost primele **c.u.** dezvoltate industrial şi continuă să deţină şi în prezent ponderea cea mai importantă. În această categorie se includ poliesteruretani (mai puţin stabili), polieteruretani şi sisteme obţinute într-o singură fază. Oligomerii utilizaţi (poliesteri sau polieteri) au masa moleculară în domeniul 750—2000. Principalele etape (fig. 2) pentru procesul de turnare în două faze sînt: 1) formarea prepolimerului din oligodiol (uscat prealabil) şi diizocianat, în

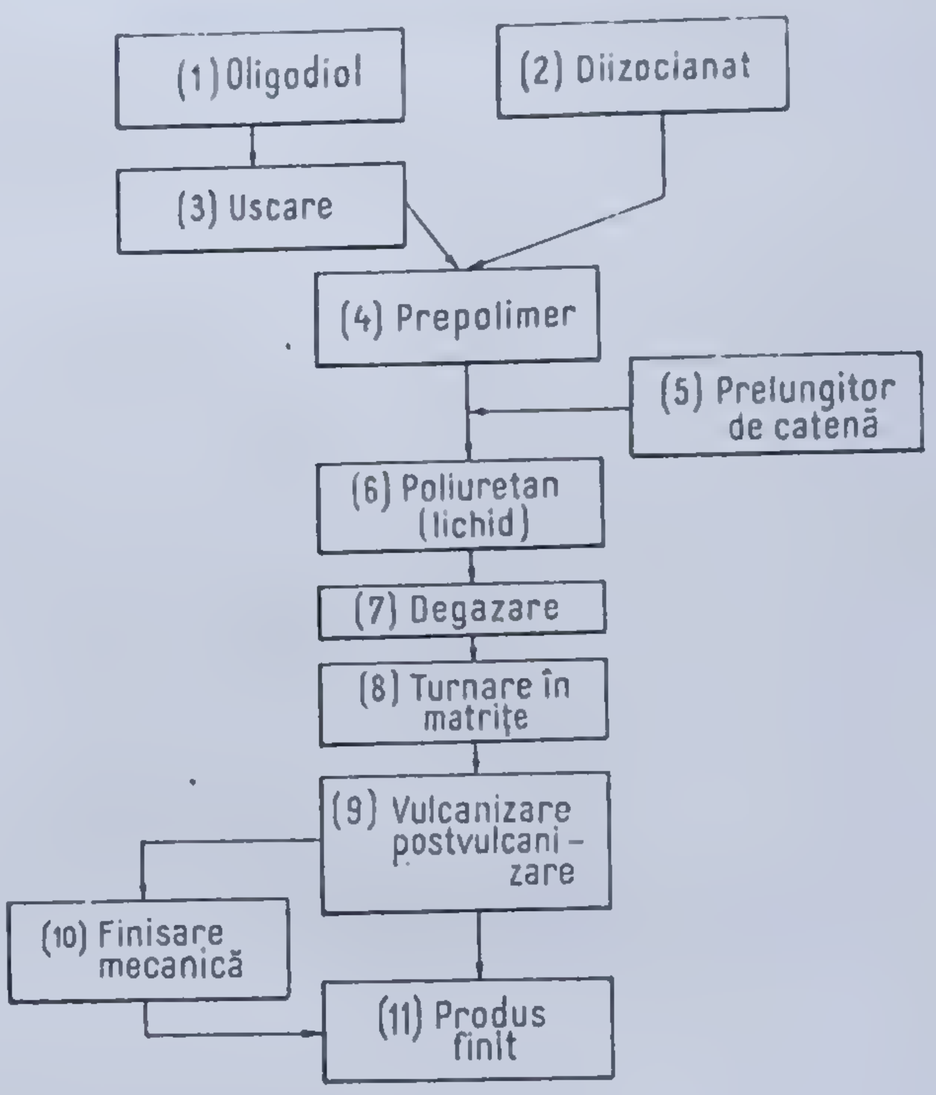


Fig. 2. Procedeu de obţinere a cauciucului uretanic în două faze.

atmosferă inertă, urmărind procesul după temperatură şi/sau conţinutul de izocianat; 2) prepolimerul astfel obţinut este încălzit la temperatura de turnare şi degazat în vid pentru eliminarea gazelor dizolvate (care ar forma bule în produsul finit); 3) se introduce prelungitorul de catenă (diol, triol, diamină cu moleculă mică) cu agitare energică, la temperatură suficient de ridicată pentru a avea o viscozitate mică, convenabilă acestei amestecări; 4) amestecul este turnat în matriţa preîncălzită, urmărind să se evite înglobarea de aer; 5) matriţa umplută este menţinută 5—60 min la 95—150°C pentru vulcanizare (după un regim asigurător pentru ca produsul să devină suficient de rigid) şi apoi este supus unei postvulcanizări 4—24 h la temperatură ridicată sau o săptămînă la temperatura camerei. Procedeul prin turnare poate fi realizat manual sau cu utilaje de dozare, amestecare şi turnare (continuă sau discontinuă) în matriţe. Prepolimerul poate fi însă livrat din întreprinderi de sinteză şi atunci, în întreprinderile prelucrătoare, fluxul tehnologic (după aceeaşi fig. 2) se scurtează corespunzător. Plecînd însă tot de la oligodiol, se poate realiza şi aşa-numitul procedeu de turnare într-o fază (fig. 3), în care oligomerul *1* (oligoeter de obicei) se usucă *2* şi apoi se amestecă cu prelungitorul de catenă *2* şi cu catalizatorul *3* destinat să accelereze preferenţial reacţia oligodiolului cu diizocianatul *6* ce se va introduce în amestec, în continuare urmînd acelaşi flux ca şi la procedeul în două faze; amestecul de poliester cu prelungitorul de catenă şi catalizatorul poate fi livrat ca atare şi de aceea procedeul apare într-o singură fază. În procedeul de turnare nu se practică şarjarea **c.u.**, dar proprietăţile finale pot fi variate în limite largi prin structura şi caracteristicile moleculare ale oligodiolului, prin prelungitorul de catenă, prin tipul şi proporţia de dizocianat. În procedee speciale de turnare se realizează **c.u.t.** celulari, avînd masa specifică (0,2—0,8 $g \cdot cm^{-3}$) intermediară între **c.u.t.** masive şi spumele poliuretanice (v. *Spume de poliuretani*) şi distingîndu-se prin elasticitate, capacitate de amortizare, deformare remanentă mică.

C.u.e. pot fi polimeri cu masa moleculară $(25—20) \cdot 10^3$, avînd grupe terminale hidroxilice, uşor solubili în cetone,

toluen etc., sau polimeri cu masa moleculară $(30—40) \cdot 10^3$, cu o ușoară prereticulare, și care se dizolvă în tetrahidrofuran dimetilformamidă, dimetilsulfoxid. Ambele tipuri se livrează sub formă de granule (ce se pot păstra, în absența umidității, 6 luni) care se prelucrează în special prin injecție dar și prin

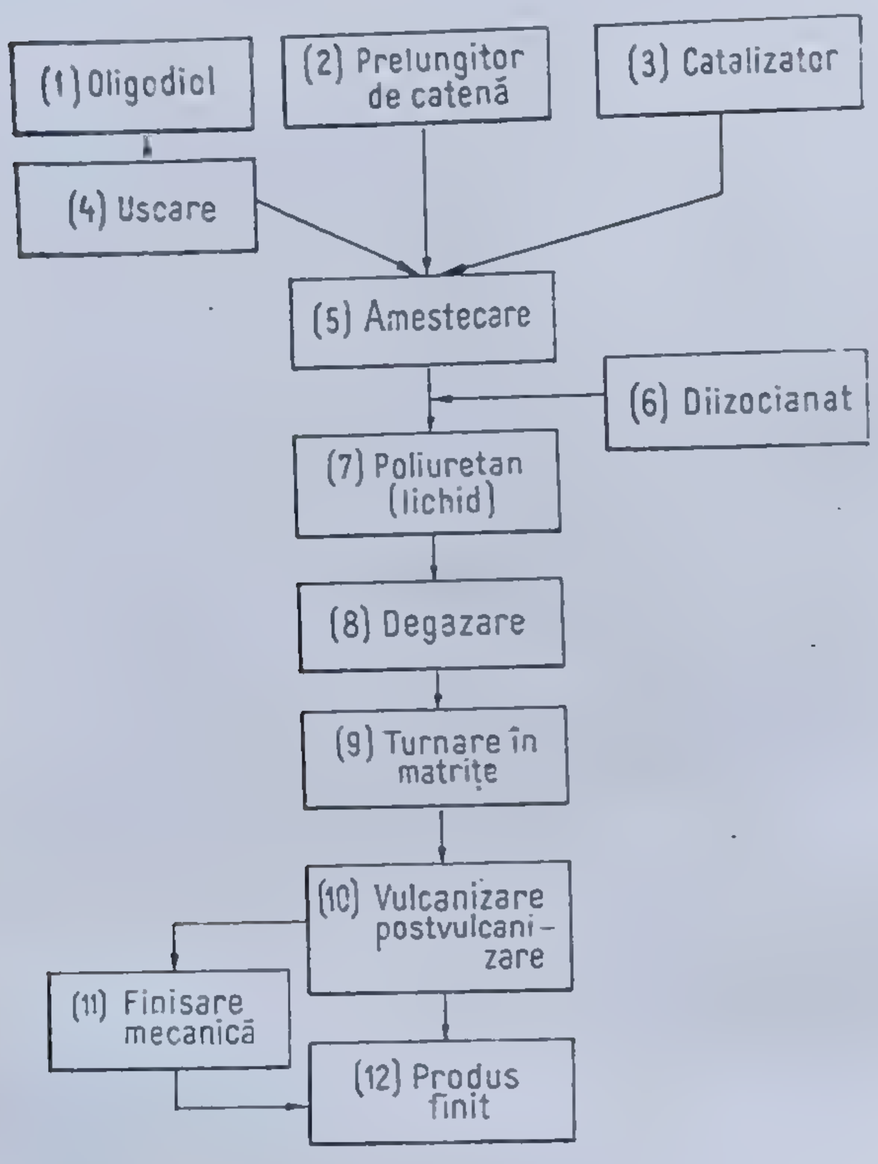


Fig. 3. Procedeu de obținere a cauciucului uretanic într-o fază.

extrudere, calandrare după tehnologia materialelor plastice convenționale, sau din soluție. Regimul de temperatură la injecție este în domeniul 160—220°C; la aceste temperaturi, legăturile intermoleculare, labile, se desfac pentru a se reface în etapa de postvulcanizare, cînd, concomitent, se formează și legături noi, suplimentare. Caracteristicile fizico-mecanice bune se obțin datorită concentrației mari de grupe uretanice în blocurile rigide; tipurile cu masă moleculară mai mică prezintă module de tracțiune și durități mai mici. Principala deficiență a **c.u.c.** este comportarea nesatisfăcătoare la temperatură, deficiență numai parțial depășită de sorturile cu prereticulare. În continuare se dezvoltă sorturi de **c.u.c.** care, într-o operație ulterioară de postvulcanizare, reticulează suplimentar, ceea ce le asigură o mai bună comportare la temperatură. Deșeurile și rebuturile din **c.u.c.** se pot returna (pînă la 4 returnări) pentru reprelucrare în amestec cu granule proaspete (pînă la 50% material returnat).

Proprietăți și utilizări ale **c.u.** Proprietățile fizice bune și foarte bune ale **c.u.** (tabelul 1), diversitatea modurilor de prelucrare asigură numeroase domenii de aplicare. **C.u.t.** se utilizează la produse de mărime medie (sute de g) și mare (pînă la sute de kg); **c.u.c.** se utilizează mai ales în fabricarea produselor de dimensiuni mici, cu precizie suficient de bună, în serie mare sau foarte mare; în ultimul timp s-a dezvoltat injecția și pentru produse de volum mare; **c.u.v.** se utilizează preferențial pentru realizarea produselor cu geometrie mai complicată sau a căror fabricație include etape de asamblare a unor semifabricate, elemente de ranforsare etc. Dintre proprietăți se remarcă modulul mare, concomitent cu elasticitatea ridicată, adică pot prelua sarcini mai mari decît vulcanizatele clasice; de asemenea se observă o rezistență superioară la sfîșiere și la abraziune, o rezistență bună la produse petroliere, radiație U.V. și radiație de înaltă energie. Proprietățile pot fi variate în limite largi (fig. 4), reținînd că cel mai bun complex de proprietăți se obține în domeniul durităților medii spre mari. Domeniul de temperatură practicabil este −30...80°C (cu vîrfuri de scurtă durată la 100—110°C) și rezistența la degradare hidrolitică limitează sever posibilitățile de utilizare în mediu apos (sub 50°C, cu vîrfuri de 70°C). Din **c.u.t.** se realizează bandaje pentru roțile vehiculelor uzinale (viteza maximă 15—20 km/h pentru ca temperatura să nu depășească nivelul admis) care se dovedesc net superioare pentru umplerea anvelopelor utilajelor miniere (de suprafață și subteran) și pentru vehicule speciale, pentru protecții antierozive, în utilajele de transport și prelucrare a minereurilor (transportoare, clasoare, hidrocicloane agitatoare etc.), pentru curele de transmisie, furtunuri, acoperiri de valțuri pentru industria textilă, industria hîrtiei

Tabelul 1

Principalele caracteristici fizico-mecanice ale cauciucurilor uretanice (domenii de valori)

Proprietăți	cauciuc uretanic prelucrabil prin turnare		cauciuc uretanic prelucrabil pe valț		cauciuc uretanic termoelastoplastic
	poliester-uretan	polieter-uretan	poliester-uretan	polieter-uretan	poliester-uretan
Modulul la 300% alungire, MPa	4—30	8—30	2—22	3—20	9—30
Rezistența la tracțiune, MPa	30—60	30—50	20—38	20—35	30—50
Alungirea relativă la rupere, %	400—650	300—600	300—650	350—550	400—550
Rezistența la sfîșiere, $kN \cdot m^{-1}$	30—130 [1]	90—130 [1]	30—90	55—60	70—130
Duritate Shore A	55—98	70—98	60—90	60—70	80—98
Elasticitatea de ricoșare, %	30—50	35—55	25—40	35—45	30—45
Rezistența la abraziune, mm^3	40—100 [2]	110—435 [3]	50—75	50—80	20—40 [2]

[1] după metoda Graves; [2] pe abrazimetru cu sul; [3] abrazimetru NBS, %

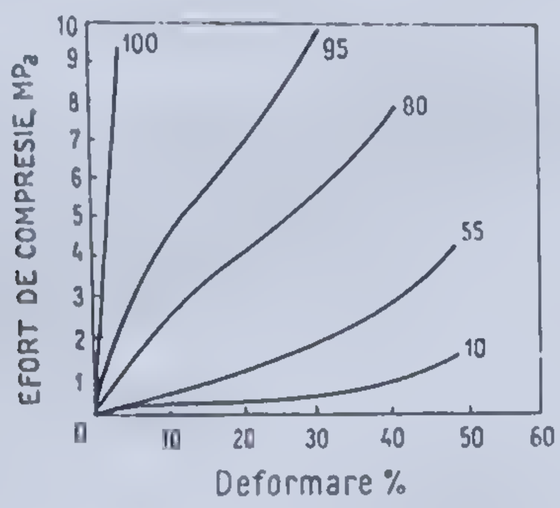


Fig. 4. Acoperirea domeniului efort-deformare de către cauciucul uretanic cu diferite durităţi.

ca suport pentru covoare ; deosebit de eficientă este utilizarea **c.u.t.** în fabricarea matriţelor de ştanţare şi ambutisare. Din **c.u.t.** celulare se execută acoperiri pentru pardoseli, amortizoare pentru autovehicule. **C.u.e.** se utilizează în fabricarea a numeroase repere auto, la fabricarea anumitor tipuri de piele sintetică, a lagărelor autolubrifiante (fiind şarjate cu MoS_2). Sorturi speciale de **c.u.v.** şi **c.u.e.** se folosesc pentru aplicarea unor straturi subţiri, din soluţie ; straturi subţiri dar şi straturi groase de acoperire pe forme complicate se pot realiza prin pulverizare în flacără cu sorturi speciale de **c.u.t.** într-o fază. În toate aplicaţiile în care **c.u.** intră în competiţie cu alte cauciucuri trebuie să se evalueze eficienţa ţinînd seama că preţul lor este de 3—5 ori mai mare decît al cauciucurilor de utilizare generală.

Bibl. : Dombrow, B. A., *Polyurethanes*, ed. I, Reinhold, New York, 1957 ; ed. a 2-a, 1965 ; Saunders, J. H., Frisch, K. E., *Polyurethanes*, vol. I *Chemistry*, vol. II *Technology*, Interscience, New York, 1962—1964 ; *** *Inf. Bayer pour l'industrie du caoutchouc*, nr. 34 (1965), p. 5, nr. 35 (1965), p. 5, nr. 36 (1965), p. 31 ; Wright, P., Cumming, A. P. C., *Solid Polyurethane Elastomers*, Maclaren, London 1969 ; Saunders, J. H., *Polyurethane Elastomers*, cap. 8A în *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers* de J. P. Kennedy, E. G. M. Törnqvist (eds.), vol. II, Interscience, New York, 1969 ; Pigot, K. A., *Polyurethanes* în *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* de H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales (eds.), vol. 11, Interscience, New York, 1969 ; Apuhtina, N. P., Mozjuhina, L. V., Morozov, Iu. L. *Proizvodstvo i primenenie uretanovih elastomerov*, Himiia, Moskva, 1969 ; Bruins, P. F. (ed.), *Polyurethane Technology*, Interscience, New York, 1969 ; Frisch, C. K., Reegen, L. S. (editori), *Advances in Urethane Science and Technology*, 2 vol., Palmerton, New York, 1974 ; Buist, J. M. (editor), *Developments in Polyurethane*, vol. 1, Applied Science, London, 1978 ; Sotnikova, E. N., Ivaniţer, E. D., Zimneakova, L. N., Hasanov, M. H., Valetdinov, R. K., Apuhtina, N. P., *Proizvodstvo uretanovih elastomerov v SŞA*, ŢNIITEneftehim, Moskva, 1979 ; Sotnikova, E. N., Ivaniţer, E. D., Zimneakova, L. N., Hasanov, M. H., Valetdinov, R. K., Apuhtina, N. P., *Proizvodstvo uretanovih elastomerov v stranah Evropi i Iaponii*, ŢNIITEneftehim, Moskva, 1980 ; Hepburn, C., *Polyurethane Elastomers*, Applied Science, London, 1982 ; Apuhtina, N. P., Sotnikova, E. N., *Uretanovie elastomeri*, cap. 26, în *Sinteticeskii kauciuk* de I. V. Garmonov (redactor), Himiia, Leningrad, 1983.

CAUCIUCURI ACRILICE, produse de copolimerizare a esterilor acidului acrilic cu diferiţi monomeri vinilici. Un produs reprezentativ este copolimerul acrilatului de butil cu acrilonitrilul — produs liniar amorf, $d = 1{,}02—1{,}05$ g/cm³, $T_g = -35$°C, $M_n = 700\,000—1\,700\,000$, capacitatea calorică 1,88—1,93 kJ/(kg · K). C.a. se dizolvă în hidrocarburi alifatice şi aromatice, nu rezistă la acţiunea reactanţilor hidrofili (alcooli, glicoli) sau la încălzire în atmosferă umedă. **C.a.** sînt stabile la temperatură, la ozon, la radiaţie solară. **C.a.** se prelucrează în utilaje obişnuite (valţuri, malaxoare, extrudere, calandre). Ranforsarea se realizează cu şarje active cum sînt negrul de fum FEF, HAF, SAF şi silicea activă.

Pentru îmbunătăţirea performanţelor la temperatură scăzută se utilizează plastifianţi şi tenside. Principalii agenţi de vulcanizare sînt trietilentetramina (TETA), hexametilendiamina şi carbamatul sau acetatul acesteia, unii oxizi şi oxizi hidrataţi precum şi unii peroxizi, trietilentrimetilentriamina (trimen). Cel mai frecvent se utilizează TETA şi trimen asociate cu sulf. Compoziţia trebuie introdusă în matriţa răcită iar după vulcanizare trebuie răcită în matriţă, sub presiune ; postvulcanizarea asigură performanţe superioare, în special în privinţa deformării remanente la compresie şi la temperatură. La utilizarea unui sistem de vulcanizare cu răşină fenol-formaldehidică şi carbamatul hexametilendiaminei, compoziţia are o bună prelucrabilitate, poate fi depozitată timp îndelungat înainte de vulcanizare, nu necesită răcire în matriţă sub presiune.

Reţeptura recomandată pentru caracterizarea **c.a.** se compune din : cauciuc — 100 ; negru de fum HAF — 50 ; acid stearic — 1 ; TETA — 2 ; sulf — 0,5 (părţi masă). Principalii indicatori fizici ai acestei compoziţii, vulcanizată 20 min la 150°C sînt prezentaţi mai jos.

Indicatori	
Rezistenţa la tracţiune, MPa	
la 20°C	10,8
la 100°C	4,1
după îmbătrînire termooxidativă 72 h × 150°C	10,6
după îmbătrînire fără accesul aerului, 720 h × 200°C	8,3
Alungirea relativă la rupere, %	
la 20°C	290
la 100°C	175
după îmbătrînire termooxidativă, 72 h × 150°C	180
după îmbătrînire fără accesul aerului, 720 h × 200°C	180
Modulul la alungire 100 %, MPa	
la 20°C	3,7
la 100°C	2,5
Alungirea remanentă	
la 20°C	16
la 100°C	2
Rezistenţa la sfîşiere, kN/m	26
Elasticitatea de ricoşare, %	
la 20°C	6
la 100°C	39
Temperatura limită de nefragilitate, °C	—25

Deficienţele **c.a.** constau în dificultatea de prelucrare, elasticitate redusă la temperatura camerei, rezistenţă insuficientă la frig. Noile tipuri prezintă unele ameliorări în aceste direcţii. **C.a.** vulcanizate se disting prin mare rezistenţă la ozon, lumină, stabilitate a culorilor deschise, permeabilitate redusă la gaze. Ca rezistenţă în diferite lichide, **c.a.** se apropie de cauciucurile acrilonitril-butadienice şi anume sînt stabile în uleiuri şi solvenţi petrolieri, grăsimi vegetale şi animale dar se gonflează considerabil în solvenţi aromatici, alcooli şi cetone ; sînt stabile în uleiuri cu conţinut de sulf, la temperaturi ridicate.

C.a. se utilizează în principal în reperele pentru autovehicule, în căptuşirea rezervoarelor şi cisternelor pentru carburanţi, pentru curele de transmisie şi benzi transportoare rezistente la temperatură şi produse petroliere.

Bibl.: Kennedy, J. P., Törnqvist, E. G. M. (eds.) *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers*, vol. I, Interscience, New York, 1968; Dogadkin, B. A., Donţov, A. A., Serşnev, V. A. *Himiia elastomerov*, Himiia, Moskva, 1981; Garmanov, I. V. (redactor). *Sinteticeskii kauciuk*, ediţia a 2-a, Himiia, Leningrad, 1983.

CAUCIUCURI SINTETICE, polimeri sintetici care pot fi prelucraţi şi vulcanizaţi asemănător cauciucului natural. Majoritatea c.s. se amestecă cu şarje, agenţi de vulcanizare şi alte ingrediente iar apoi sînt supuse vulcanizării. În prezent, există şi c.s. care nu necesită vulcanizare (*termoelastoplaste*). Elasticitatea înaltă a cauciucurilor şi vulcanizatelor se datoreşte proprietăţilor macromoleculelor din care sînt formate, în principal flexibilităţii catenelor acestora (v. *Stare înaltă elastică*, *Flexibilitatea macromoleculelor*). Cauciucurile sintetice şi vulcanizatele lor sînt *elastomeri* tipici. Capacitatea de vulcanizare este dată de prezenţa în macromolecule a unor centri reactivi cu a căror participare se formează legături intermoleculare (v. *Vulcanizare*). Prezenţa acestor centri reactivi determină de asemenea posibilitatea de degradare sub acţiunea factorilor atmosferici sau ai mediului de lucru (v. *Degradarea cauciucurilor*) precum şi posibilitatea de transformare prin reacţii chimice (v. *Hidrogenarea cauciucurilor*, *Ciclizarea cauciucurilor*, *Izomerizarea cauciucurilor*, *Clorurarea cauciucurilor*) care, de regulă, modifică în mare măsură proprietăţile fizice ale cauciucurilor.

Clasificarea c.s. se face, de obicei, după domeniile de utilizare în: (1) *cauciucuri de utilizare generală* (izoprenic, butadienic, butadien-stirenic şi butadien-alfametilstirenic) care se folosesc la fabricarea produselor în care se realizează principalele proprietăţi fizice ale elastomerilor (pneuri, benzi transportoare, încălţăminte etc.); (2) *cauciucuri cu utilizări speciale* (etilen-propilenic, etilen-propilen-dienic, butilic, cloroprenic, butadien-nitrilic, acrilic, polisulfurat, silicorganic, fluorurat, uretanic, poliizobutilenă, polietilenă clorurată, polietilenă clorosulfonată) întrebuinţate în fabricarea produselor care, în afara caracteristicilor fizice generale ale elastomerilor, trebuie să posede rezistenţă la diferiţi agenţi chimici (oxigen, ozon, solvenţi, produse petroliere, acizi, baze etc.) rezistenţă la temperatură ridicată, rezistenţă la temperatură scăzută sau alte proprietăţi speciale. Există de asemenea grupe speciale de c.s. cum sînt dispersiile apoase de cauciucuri (*latexuri sintetice*), *cauciucuri lichide*, *cauciucuri extinse* cu ulei, negru de fum sau alte şarje chiar în procesul de obţinere.

Obţinerea c.s. se bazează pe metodele de polimerizare. Monomerii ce se supun polimerizării pentru obţinerea c.s. trebuie să aibă un înalt grad de puritate, fiind strict limitat conţinutul de impurităţi ce ar putea să reacţioneze cu iniţiatorii sau catalizatorii de polimerizare sau cu macromoleculele (oxigen, compuşi sulfuraţi, compuşi carbonilici, amine, apă etc.). Procedeul de obţinere cel mai larg aplicat este *polimerizarea în emulsie* cu ajutorul sistemelor de iniţiere radicalică. Se utilizează pe larg *polimerizarea stereospecifică* în soluţie cu derivaţi alchilici ai metalelor alcaline sau cu sisteme catalitice conţinînd alchilderivaţi ai Ti, V, Ni, Co. Anumite cauciucuri speciale (polisulfurat, uretanic) se obţin prin metode de *policondensare*. Producţia industrială a c.s. a început în diferite ţări astfel: U.R.S.S. — 1932, Germania — 1938, S.U.A. — 1942, Canada — 1943, Anglia şi Franţa — 1958, România — 1962. Principalele ţări producătoare de c.s. (la nivelul anului 1983, mii t): S.U.A. — 2080, U.R.S.S. — 1960; Japonia — 964, R. F. Germania — 390, Franţa — 480, Brazilia — 230, Italia — 225, Olanda — 205, Anglia — 195, Canada — 195, R. D. Germană — 157, R. S. România — 145, R. P. Chineză — 131, Polonia — 119, Mexic — 110, Belgia/Luxemburg — 103. Producţia mondială de c.s. a crescut mai repede decît producţia de *cauciuc natural* (tabelul 1) datorită, mai ales, producţiei de cauciuc butadien-stirenic care este mai ieftin şi oferă anumite avantaje tehnice. Pînă la apariţia c.s. stereoregulate, cauciucul natural era de neînlocuit în acele produse care trebuie să posede rezistenţă înaltă asociată cu proprietăţi elastice superioare (anvelope de camion, produse cu pereţi subţiri etc.). C.s. stereoregulate, în special *cis*-poliizoprenul, pot concura cu succes cauciucul natural într-o serie de aplicaţii. Pentru înlocuirea completă a cauciucului natural sînt de aşteptat o serie de îmbunătăţiri ale performanţelor *cis*-poliizoprenului sintetic, precum şi găsirea posibilităţilor de fabricare a c.s. mai ieftin decît cauciucul natural. Apare judicios ca, pentru considerente economice, sociale, de accesibilitate etc. să considerăm cauciucul natural complementar cu c.s. în ansamblul economiei mondiale. Tendinţa progresului tehnic din ultimele decenii permite să se prevadă următoarele direcţii de viitor în domeniul c.s.: (a) dezvoltarea producţiei de cauciucuri cu structură stereoregulată; (b) extinderea procedeului de polimerizare în soluţie pentru a obţine c.s. cu proprietăţi superioare celor care se obţin în prezent prin polimerizare în emulsie; (c) dezvoltarea de procedee de modificare a cauciucurilor după sinteză sau în procesele de prelucrare; (d) sinteza şi utilizarea de materiale termoelastoplastice; (e) sinteza şi utilizarea de oligomeri lichizi (*cauciucuri lichide*) prelucrabili ca atare sau în combinaţie cu c.s. actuale.

Tabelul 1

Producţia mondială de cauciuc natural şi cauciucuri sintetice

Anul	Volumul producţiei, mii t		Proporţia de cauciuc sintetic din totalul producţiei %
	cauciuc sintetic	cauciuc natural	
1940	43,5	1140	3
1950	544	1890	22,4
1960	1910	2022	48,6
1970	4857	2947	62,2
1980	8645	3845	68,4
1985 (estimare)	8830	4190	67,8

Utilizarea c.s. este legată practic de toate domeniile economiei. Practic întreaga cantitate de c.s. se utilizează sub formă de compoziţii în care intră o serie de componente cu rol determinat (agenţi de vulcanizare, şarje, plastifianţi, agenţi de protecţie etc.) şi care, alături de tehnologia de prelucrare, contribuie în mare măsură la realizarea proprietăţilor vulcanizatelor. În tabelul 2 se prezintă, orientativ, proprietăţile vulcanizatelor pe bază de diferite c.s. care condiţionează posibilităţile lor de utilizare. Nomenclatura largă de cca 50 mii produce poate fi organizată în grupele prezentate în tabelul 3, în care se indică cele mai adecvate utilizări ale c.s. Cel mai mare consumator este industria de anvelope, căreia îi revine mai mult de jumătate din producţia mondială de cauciuc. C.s. sînt utilizate de asemenea la fabricarea benzilor transportoare, curelelor de transmisie, furtunurilor, garniturilor şi altor repere pentru industria aeronautică, industria autovehiculelor, tractoarelor, maşinilor agricole etc.. Domenii importante de utilizare a c.s. se găsesc şi în producţia de încălţăminte de cauciuc, ţesături cauciucate, articole bio-medicale, articole de sport şi jucării, produse din spumă de latex, în izolarea cablurilor electrice, în fabricarea adezivilor, în protecţii antierozive şi anticorozive, în construcţii.

Bibl.: Whitby, G. S. (ed.), *Synthetic Rubber*, J. Wiley, New York, 1954; Litvin, O. B., *Osnovii tehnologhii sinteza kauciukov*, ediţia a 3-a, Himiia, Moskva, 1972; Allen, P.W., *Natural Rubber & the Synthetics*, Crossby Lockwood, London, 1972 * * * *Synthetic Rubber*, International Institute of Synthetic Rubber Producers., Inc., Now York, 1973; Volintiru, T., Ivan, G., *Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor*,

Tabelul 2

Principalele proprietăţi ale cauciucurilor (vulcanizate)

Proprietăţi \ Cauciucuri [1]	NR	IR	SBR	BR	NBR	ACM	CR	CSM	CFM	IIR	EPDM	SI	EU	TR
Rezistenţă la tracţiune neşarjat	1	2	5	6	5	6	3	5	5	4	5	6	2	3
şarjat	1	2	2	4	2	3	2	3	3	3	3	4	1	1
Alungire la rupere	1	1	2	3	2	3	2	3	3	2	3	4	2	1
Rezistenţă la abraziune, şarjat	4	4	3	1	2	4	3	3	4	4	3	5	1	5
Rezistenţă la fişiere	2	2	3	5	3	4	2	3	4	3	3	4	1	3
Elasticitate la şoc	2	2	3	1	3	5	3	4	5	6	3	3	3	4
Flexibilitate la temperatură scăzută	2	2	3	2	3	6	3	5	5	2	2	1	4	2
Rezistenţă la căldură	4	4	3	3	2	2	2	3	1	3	2	1	4	6
Rezistenţă la degradare termoxidativă	4	4	3	2	3	2	2	2	1	2	1	1	1	5
Rezistenţă la intemperii	4	4	4	3	3	2	2	2	1	2	1	1	2	5
Rezistenţă la uleiuri	6	6	5	6	1	1	2	2	1	6	4	3	1	6
Rezistenţă la benzină	6	6	4	5	1	1	2	2	1	6	5	5	1	6
Rezistenţă la acizi şi baze	3	3	3	3	4	5	2	3	1	2	1	5	5	2
Rezistenţă la flacără	6	6	6	6	6	6	2	4	3	6	6	6	6	6
Rezistenţă electrică de volum	1	1	2	2	5	5	4	3	4	2	2	1	4	2
Permeabilitate la gaze	5	5	4	4	2	3	3	3	3	1	4	6	2	4
Rezistenţă la lumină	4	4	3	3	3	2	2	2	1	2	1	1	2	5
Deformare remanentă −40°C	3	3	3	3	3	5	5	6	6	5	4	3	5	4
la compresie +20°C	2	2	3	3	2	3	3	5	4	4	3	2	3	5
+100 C	6	6	5	4	3	5	4	6	3	2	2	1	5	6

(cel mai bun = 1 2 3 4 5 6 = cel mai slab)

[1] NR — natural; IR — izoprenic; SBR — butadien-stirenic; BR — *cis*-butadienic; NBR — butadien-nitrilic; ACM — acrilic; CR — cloroprenic; CSM — polietilenă clorosulfonată; CFM — fluorurat; IIR — butilic; EPDM — etilen-propilen-dienic; SI — polisiloxanic; EU — uretanic; TR — termoelastoplastic.

Tabelul 3

Principalele utilizări industriale ale cauciucurilor

Utilizări \ Cauciucuri [1]	NR	IR	SBR	BR	NBR	ACM	CR	CSM	CFM	IIR	EPDM	SI	EU	TR
Anvelope şi camere de aer	P	P	P	P	P	P	S P	P	P	P	S S	P	P P	P
Autovehicule: motor	S	S	S		P		P	S		S	P	S	P	
alte componente	P	P	P	P	P		P				P	S	P	
Transport feroviar, aerian, maritim	S	S	P	S	S	P	P		P	S	P	P	P	
Benzi transportoare	P	P			P		P	P		S	P	S		S
Maşini, aparate, echipamente	P	P	P		S		P	P		P	P	P		
Construcţii	S	S	P		P	P	P	P		S	S		P	
Electrotehnică	P		P		P		P						P	
Textile, piele, hîrtie			P		P		P						P	
Încălţăminte					S		P			P		P		
Adezivi	P	P			P		S				S	P	S	
Industria farmaceutică	P	P	P		P									
Industria alimentară														

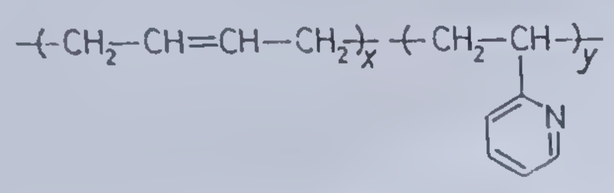
(P = principale; S = secundare)

[1] NR — natural; IR — izoprenic; SBR — butadien-stirenic; BR — *cis*-butadienic; NBR — butadien-nitrilic; ACM — acrilic; CR — cloroprenic; CSM — polietilenă clorosulfonată; CFM — fluorurat; IIR — butilic; EPDM — etilen-propilen-dienic; SI — polisiloxanic; EU — uretanic; TR — termoelastoplastic.

Ed. Tehnică, București, 1974; Sobolev, V. M., Borodina, I. V., *Promîșlennîe sinteticeskie kauciuki*, Himiia, Moskva, 1976; Rivin, E. M., Diment, L. O., Kuznețova, V. A., *Dostîjeniia v oblasti sinteza i primeneniia kauciukov obșcego naznaceniia*, ȚNIITEneftehim, Moskva, 1982; Garmanov, I. V. (redactor), *Sinteticeskii kauciuk*, ediția a 2-a revăzută, Himiia, Leningrad, 1983.

CAUCIUC VINILPIRIDINIC, produs de copolimerizare a butadienei cu 2-vinilpiridină (sau 2-metil-5-vinilpiridină), eventual și cu al treilea comonomer (stiren, α-metilstiren, acrilonitril, acid metacrilic); conținutul de vinilpiridină nu depășește 30%. Se produc și se utilizează cauciucuri solide, cauciucuri lichide și latexuri (v. *Latexuri sintetice*).

Structură și proprietăți. **C.v.** sînt copolimeri binari sau ternari statistici cu structura (ex. pentru copolimerul butadien-2-vinilpiridinic):



Masa moleculară este 50 000—150 000 pentru cauciucurile solide și 2000—15 000 pentru cauciucurile lichide. Masa specifică, în funcție de compoziția copolimerului, este în domeniul 0,92—0,98 $g \cdot cm^{-3}$. **C.v.** sînt solide amorfe cu temperatura de vitrifiere între —50 și —70°C (funcție de compoziție). Copolimerii cu pînă la 15% vinilpiridină sînt solubili în solvenți alifatici și aromatici; la un conținut mai mare de vinilpiridină și mai ales la copolimerizarea cu acrilonitril crește solubilitatea în cetone și esteri. **C.v.** au miros specific, de la urmele de comonomer piridinic. Grupele piridinice pot participa la numeroase reacții. Astfel, cu acizi anorganici și organici formează săruri cuaternare și în prezența oxizilor metalici (ZnO) se realizează o reticulare ionică și coordinativă. Sărurile unor metale (cloruri de Zn, Sn, Cd, Cu, Fe, Ni, Co) formează combinații complexe, inclusiv punți intercatenare. Compușii organici cu halogen activ (cloranil, clorură de benzil, hexacloroparaxilen etc.) realizează cu ușurință reticularea. Polimerii cu conținut de halogen (policlorura de vinil, polietilena corosulfonată etc.) precum și cei cu grupe carboxil sau capabili de a forma legături de hidrogen interacționează puternic cu **c.v.** Cu sisteme de vulcanizare mixte (prin formare de punți ionice, coordinative și cu sulf), compozițiile șarjate pot atinge rezistențe la tracțiune foarte mari (~ 40 MPa). **C.v.** au rezistență bună la uleiuri și produse petroliere și comportare la temperatură scăzută mai bună decît *cauciucul butadien-nitrilic*. Prezența grupelor piridinice asigură **c.v.** rezistență superioară la radiații de înaltă energie.

Obținere. **C.v.** se obțin prin polimerizare în emulsie. Componentele rețetei de polimerizare și schema tehnologică se aseamănă cu acelea întîlnite la obținerea altor cauciucuri prin polimerizare în emulsie (v. de ex. *Cauciuc butadien-stirenic*). Cauciucul solid conține resturi de emulgator, cenușă, umiditate, antioxidant, în procentele obișnuite pentru cauciucurile sintetizate în emulsie.

Tipuri și mărci (și pentru latexuri). **C.v.** se fabrică în mai multe țări sub diferite mărci, astfel: a) butadien-vinilpiridinice — SKMVP (U.R.S.S.), Philprene VP (S.U.A.), Bunatex VP (R.F.G.); b) butadien-stiren-vinilpiridinice — SKSMVP (U.R.S.S.), Pliolite VP (S.U.A.); butadien-acrilonitril-vinilpiridinice — SKMVP (U.R.S.S.), Philprene VP-A (S.U.A.).

Compoziții. În comparație cu vulcanizatele pe bază de cauciuc *butadien-stirenic*, vulcanizatele pe bază de **c.v.**, chiar la un conținut redus de comonomer piridinic, au modulul și rezistența la tracțiune mai mari, rezistență mai bună la sfîșiere și la abraziune, comportare mai bună la temperatură scăzută și histereză mai redusă. Din cauza vitezei mari de vulcanizare, numai copolimerii cu maximum 5% vinilpiridină se pot utiliza în compoziții împreună cu alte cauciucuri. Negrul de fum, în special tipurile active, mărește viscozitatea compozițiilor (și modulul vulcanizatelor), făcîndu-le greu prelucrabile și de aceea se utilizează în proporție moderată. Vulcanizarea se realizează cu sulf și acceleratori sau în sistem mixt cu sulf, acceleratori, agenți de reticulare halogenați și oxizi metalici. Reducerea tendinței de prevulcanizare (principalul inconvenient în prelucrarea **c.v.**) se poate obține prin: înlocuirea parțială sau totală a sulfului cu donor de sulf, creșterea raportului accelerator/sulf, reducerea cantității de oxid metalic (ZnO), utilizarea acceleratorilor cu acțiune întîrziată, utilizarea de retarderi. Pentru prevenirea și frînarea degradării se utilizează agenții de protecție uzuali. Introducerea unor compuși cu fosfor (chiar acid fosforic) conferă vulcanizatelor rezistență la flacără.

Proprietăți și utilizări ale **c.v.** *vulcanizate.* **C.v.** cu conținut redus de monomer piridinic au fost experimentate cu succes în banda de rulare a anvelopelor. Rezistența superioară la o serie de solvenți și produse petroliere recomandă **c.v.** pentru fabricarea de garnituri, furtunuri și alte articole tehnice destinate să lucreze în contact cu astfel de produse. În compoziții cu rășini fenol-formaldehidice, cu rășini epoxidice, cu polimeri halogenați, **c.v.** (inclusiv tipurile lichide) se utilizează la fabricarea unor adezivi cu performanțe superioare. Aplicații importante au și latexurile acestor cauciucuri (v. *Latexuri sintetice*).

Bibl.: Haws, J. R., *Rubber Chem. Technol.*, *30* (1957), p. 1387; Hofmann, W., *Mischpolymerisate*, cap. 1.11 în *Kautschuk-Handbuch* de S. Boström (ed.), Berlin-Union, Stuttgart, 1959; Brucksch, W. F., *Rubber Chem. Technol.* *36* (1963), p. 975; Blackley, D. C., Lee, K. S., Maharajah, R., comunicare la Rubbercon, Praga 1973.

CAUSTIFICARE, procedeu (cel mai vechi și cel mai răspîndit) de obținere pe cale chimică a hidroxidului de sodiu. Constă în tratarea unei soluții de 10—12% carbonat de sodiu calcinat cu oxid de calciu (var nestins), prin agitare și încălzire. Oxidul de calciu se stinge în soluție de sodă, trecînd în hidroxid de calciu. Acesta din urmă reacționează cu soda, cu formare de hidroxid de sodiu:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2\,NaOH + CaCO_3$$

Operația se efectuează în rezervoare cilindrice de oțel, înalte de 2,7 m, cu diametrul de 4 m, prevăzute cu agitator. Leșiile rezultate, după separarea $CaCO_3$, conțin 90—120 g NaOH/l ca în cazul procedeului electrolitic. Aceste soluții apoase se concentrează prin evaporare și topire (fig. 1). Deoarece reacția de formare a hidroxidului de sodiu este sensibilă, randamentul este determinat de raportul OH^-/CO_3^{2-} și de temperatură. Lucrînd la cca 100°C, cu soluție de 48% Na_2CO_3, transformarea în NaOH este de 99,1%. Consumurile specifice pentru obținerea unei tone de NaOH 92% sînt: 1,4 t sodă calcinată (95%), 1,1 t CaO (88%), și 1,7 t combustibil (7000 kcal) și energie electrică 50—55 kWh.

În țara noastră se fabrică hidroxid de sodiu pe baza procedeului de **c.** la combinatele chimice Ocna Mureș și Govora.

Bibl.: Volfkovici, S. I., Egorov, A. P., Epștein, D. A., *Tehnologia chimică generală*, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1955, trad. din limba rusă.

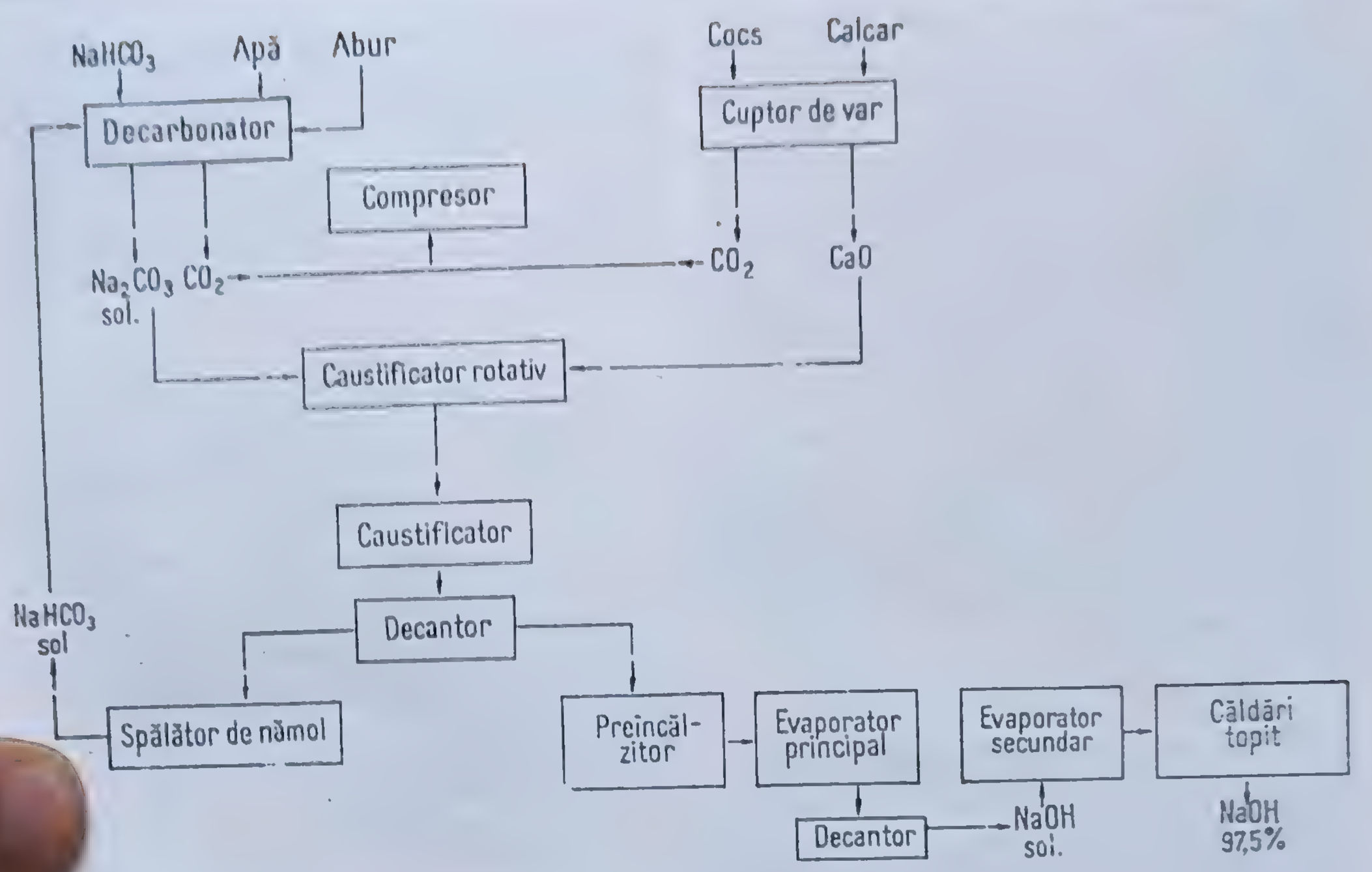


Fig. 1. Schema circulației materialelor la fabricarea sodei prin caustificare.

CAVITAȚIE, fenomenul formării de bule și bula ca atare formată într-un curent de lichid la temperatură constantă, prin reducerea presiunii sub o valoare critică. În conformitate cu natura lor, c. pot fi clasificate în : 1) c. cu vapori, formată prin vaporizarea rapidă a lichidului prin scăderea presiunii locale sub presiunea de vapori saturanți p° la temperatura de lucru. Bula de c. crește rapid și procesul de vaporizare se extinde în masa lichidului ; 2) c. cu gaze ce se formează în interiorul lichidului și crește lent prin difuzia în bulă a gazului din lichidul suprasaturat, datorită scăderii presiunii de lucru ; 3) pseudo c., formată prin destinderea gazului din bulă odată cu scăderea presiunii de lucru, deci care nu se formează prin difuzia din lichid (a vaporilor sau gazelor dizolvate).

În conformitate cu tipul lor se pot distinge :

C. *mobile* (tranzitorii), în general bule de formă sferică care cresc rapid în curentul de lichid și se sparg în zona presiunii reduse. Aceste c. pot lua forma unui inel pe corpurile cu axă de simetrie.

C. *fixe* (staționare), pe pereții recipientului, nefiind purtate de curentul de lichid, și care se mențin pe toată durata tensiunii aplicate ; în interiorul c. staționare se observă o agitație intensă de bule care apar și dispar în mod permanent.

C. *turbionare*, care apar în centrul vîrtejurilor de lichid, unde viteza este ridicată și presiunea este redusă, de asemenea la vîrful elicelor.

C. *vibratorii*, care apar în recipiente unde lichidul prezintă mișcări oscilante.

Cele patru tipuri pot fi denumite c. hidrodinamice, spre deosebire de c. acustice, în care presiunea aplicată se modifică periodic, c. fiind o funcție de frecvență.

La frecvențe mai mari, de 200 kHz, pragul presiunii de apariție a c. crește cu pătratul frecvenței și este independent de saturația cu gaz a lichidului, dar sub 200 kHz acest prag de presiune este funcție de presiunea parțială a gazelor dizolvate. În lichide saturate cu gaze la presiuni de ordinul barilor se formează c. stabile care se mărese prin difuzia gazelor din lichid dar sub acțiunea presiunilor sonore mari se formează c. tranzitorii.

În conformitate cu regimul de curgere, din punctul de vedere al formării c., se pot observa :

1. regimul necavitațional, în care lichidul curge fără bule observabile direct ;
2. regimul de inițiere, în care apar vizibil primele c. ;
3. regimul de c., în care c. apar fără o modificare a cîmpului hidrodinamic al curentului de lichid.
4. regimul de c. admisibilă, în care c. modifică într-o anumită măsură cîmpul hidrodinamic și caracteristicile energetice ale mașinilor hidraulice, dar vibrațiile, zgomotele, erodarea produse sînt în limitele siguranței instalațiilor. Acest regim corespunde funcționării obișnuite a instalațiilor industriale ;
5. regimul de c. intensă, pentru care zona cu c. este extinsă cu vibrații, zgomote și efecte de distrugere importante, respectiv cu efecte de reducere a performanțelor energetice ale mașinilor hidraulice ;
6. regimul supercavitațional, în care c. se extinde în întreaga instalație pînă în aval, pe întreg rotorul pompei sau turbinei și pe elice.

Cauzele fenomenului c., deci de rupere a lichidului la reducerea presiunii, nu sînt perfect cunoscute : se poate afirma că poate apare printr-o nucleație prin gaze dizolvate, suprapuse cu fluctuațiile de presiune locală într-o curgere turbulentă, ceea ce distruge continuitatea stării lichide. Nucleația, deci procesul de inițiere al c., poate avea loc în sistem omogen, implicînd numai masa lichidului, sau în sistem heterogen, fie pe interfețele solid-lichid (particule solide în suspensie, pereții recipientului, defecțiuni ca fisuri și crăpături în solid), fie pe bulele de gaze (aer dizolvat) și vapori în lichide, care cresc pe

măsură ce presiunea aplicată lichidului scade, pînă la atingerea echilibrului forțelor de suprafață. Studiile de nucleație și de dinamică a c. se realizează în instalații cu tunele hidrodinamice în circuit închis, dotate cu metode optice de observație, respectiv cu dispozitive de fotografiere, cinematografiere, aparatură holografică cu laser. Timpul de creștere la dimensiuni de cîteva ori mai mari decît dimensiunea de inițiere este de aproximativ 2 microsecunde (μs), deci procesul este foarte rapid, nepermițînd difuzia gazelor din soluție, bulele avînd în general o presiune redusă în interior, iar la spargerea c. (durata de ordinul μs) viteza straturilor de lichid este foarte mare, corespunzătoare la presiuni de mii de bari pe interfețe, ceea ce explică zgomotul, apariția undelor de șoc pe o distanță de cîteva ori raza c. și erodarea mecanică a pereților, chiar în cazul cînd aceștia sînt confecționați din materiale dure și în mod obișnuit rezistente la oboseală. C. pot apare în conductele de transport de lichide sub presiuni mici și viteze mari de curgere, în mașinile hidraulice de tipul turbinelor, pompelor de lichide, în special de turație mare (centrifuge), la agitatoarele mecanice, prezentînd pericole pentru paletele acestor mașini și provocînd o scădere a randamentelor lor energetice. În mod obișnuit, c. apare la scăderea presiunii în lichid la valoarea presiunii de vapori saturanți p° deci $p_m \leqslant p^\circ$, iar condiția de evitare a c. corespunde la $p_m > p^\circ$, în care p_m este presiunea de lucru. În conformitate cu teorema lui Bernoulli, p_m corespunde la

$$p_m = p + p_A - \frac{\rho}{2} V^2 \left[\left(\frac{v}{V} \right)^2 - 1 \right],$$

în care p este presiunea la suprafața liberă a curentului de lichid cu viteza V, p_A este presiunea hidrostatică la un nivel A în interiorul lichidului cu densitatea ρ, v este viteza lichidului într-un punct pe suprafața unei sfere fixe, punct situat pe o linie identică de curent cu A. Deoarece v este proporțional cu V, valoarea parantezei este independentă de viteza V și rezultă că presiunea p_m se poate reduce la p°, se poate anula sau poate deveni negativă, prin creșterea vitezei de curgere V, deci lichidul poate fi „întins''. Valori negative pentru p_m au fost obținute în laborator în cazul lichidelor perfect degazate și corespund la întindere pînă la presiunea de coeziune (internă) prevăzută teoretic (de ex. prin ecuația de stare van der Waals) la cîteva sute de bari, experimental valorile de întindere atingînd zeci de bari. Din ecuația Bernoulli și condiția de evitare a c. se obține numărul de c. :

$$\sigma_c = \frac{p + p_A - p^\circ}{\left(\frac{\rho}{2} \right) V^2} > \left(\frac{v}{V} \right)^2 - 1$$

grup adimensional definit deci ca raportul dintre diferența între presiunea statică și presiunea de vapori și presiunea dinamică corespunzătoare deplasării lichidului. Valoarea membrului din dreapta inegalității corespunde la corpul sferic dar pentru corpuri cu forme mai complicate se stabilește empiric valoarea σ_{exp}. Numărul σ este aplicat ca criteriu în cazul curgerii prin conducte și în jurul corpurilor înversate. În cazul pompelor și turbinelor hidraulice se folosește condiția Thoma :

$$\sigma_{Thoma} = \frac{H_s}{H} > (\sigma_{Thoma})_{exp}, \text{ în care}$$

H_s este înălțimea efectivă de aspirație la intrarea în pompă și H este înălțimea manometrică de operare a pompei. Determinările experimentale a numărului σ_c se realizează la scară mică cu modele geometrice similare. Diferența Δp_c între presiunea de aspirație a pompei și p°, deoarece presiunea în spațiul de aspirație al pompei este limitată de p° la o temperatură anumită de pompare, este numită rezerva de cavitație și depinde de natura lichidului și de temperatură, de înălțimea geometrică de aspirație, de caracteristicile geometrice și de suprafață ale conductei de aspirație (diametru, lungime, rugozitate), de rezistențele locale pe linia de aspirație (armături). Δp_c scade exponențial cu creșterea debitului volumic (Q_v) aspirat și condiția de evitare a c. este $\Delta p_c > \Delta p_{c\ pompă}$, $\Delta p_{c\ pompă}$ fiind indicat de constructorul pompei în urma încercărilor pe bancuri de probă în funcție de Q_v, deci $\Delta p_{c\ pompă} = f(Q_v)$. În cazul supraîncălzirii lichidelor se observă o limită de temperatură, la care picătura de lichid explodează printr-o vaporizare rapidă, corespunzător fenomenului c. În general,

$$\theta \simeq \frac{T_{\text{lim. supraîncălzire}}\,(\text{K})}{T_c(\text{temperatura critică, K})} \text{ crește cu}$$

presiunea redusă $\pi = \dfrac{\text{presiunea de lucru}}{\text{presiunea critică}}$ pînă la $\theta \simeq 0{,}89 - 0{,}9$. Fenomenul este important la contactul între lichidele calde și reci, în instalațiile cu gaze naturale lichefiate (GNL) și apă, în cazul apă și metale topite, apă și lavă fierbinte, sisteme în care pot apare explozii violente. Astfel propanul lichid, care fierbe la 1atm la $-42°C$, are o limită de supraîncălzire de 326 K și poate fi adăugat pe suprafața apei sub 325 K, vaporizîndu-se liniștit cu formare de gheață. În cazul cînd temperatura este în domeniul 326 — 344K, apare o fierbere cu explozie. Fenomenul este important, ținînd seama de rezervoarele cu propan lichid. În general etanul și GNL cu metan nu explodează pe apă, dar gazele lichefiate cu butan dau explozii puternice.

V. *Grupuri adimensionale, Pompe, Starea lichidă, Unde de șoc, Van der Waals.*

Bibl. : Daviesed, R. *Cavitation in real liquids,* General Motor Laboratories, Ed. Warren, Michigan S.U.A., 1962 ; Flynn, H. *Cavitation* în Mason W. (ed.), *Physical Acoustics,* vol. 1 B. Cap. 9, Acad. Press Now York, S.U.A., 1964 ; Soare S., *Procese hidrodinamice,* Ed. Didactică și Pedagogică, 1979 ; Anton, I., *Cavitația,* Ed. Academiei R.S. România, București, 1984.

CĂLDURĂ, AGENȚI PURTĂTORI DE ~ V. PURTĂTOR DE CĂLDURĂ,

CĂLDURĂ DE AMESTECARE, efect termic asociat trecerii unor corpuri aflate în aceeași stare de agregare, din starea pură, în amestecul regăsit în starea de agregare a corpurilor inițiale. Amestecarea efectuată la temperatură și presiune constante este caracterizată energetic prin entalpia de amestecare (H^M), iar la temperatură și volum constante, prin energia internă de amestecare(E^M). La amestecarea gazelor se aleg, uzual, ca parametri de stare, volumul și temperatura, pe lîngă variabila de compoziție, iar în cazul fazelor condensate, temperatura, presiunea și concentrația. Efecte termice se înregistrează și la amestecarea unor soluții (de ex. constituirea unor soluții ternare de electroliți din soluțiile binare corespunzătoare). C. de a. exteriorizează interacțiile moleculare apărute la punerea în contact a corpurilor amestecate. Valoarea c. de a. trebuie cunoscută, fiind un efect premergător reacțiilor chimice și afectînd energia termică asociată acestora. Valorile c. de a. sînt determinate de natura corpurilor amestecate, concentrațiile soluțiilor inițiale, valorile parametrilor de stare asociați procesului. C. de a. rezultă din bilanțul energetic :

$$\Delta H = \sum_{i=1}^{i=C} n_i \overline{H}_i - \sum_{i=1}^{i=C} n_i H_i \qquad (1)$$

în care n_i reprezintă numărul de moli cu care participă la amestecare cele C corpuri considerate; $\overline{H}_i$ sînt entalpiile (conținuturile calorice) molare parțiale ale corpurilor din soluție, iar H_i entalpiile molare ale corpurilor înainte de amestecare.
Căldura molară de amestecare este:

$$\frac{\Delta H}{\sum_i n_i} = H^M \qquad (2)$$

sau:

$$H^M = \sum_i x_i(\overline{H}_i - H_i) \qquad (3)$$

În sisteme fără interacții (ideale) mărimile molare parțiale sînt identice cu mărimile molare, iar amestecarea are loc fără efecte termice. Căldura de amestecare se măsoară direct, pe cale calorimetrică, astfel că este accesibilă dependența:

$$H^M = H^M(T, x_i) \qquad (4)$$

$$(i = 1, 2, 3, \ldots C)$$

obținută experimental.
Pentru o temperatură dată **c. de a.** a unui sistem binar rezultă prin particularizarea ecuației (3):

$$H^M = x_1(\overline{H}_1 - H_1) + x_2(\overline{H}_2 - H_2) \qquad (5)$$

Corelarea datelor experimentale $H^M = H^M(x_2)$ cu metoda grafică a intersecțiilor (v. fig. 1) permite evaluarea diferențelor $\overline{H}_1 - H_1$ și $\overline{H}_2 - H_2$ din ecuația (5).

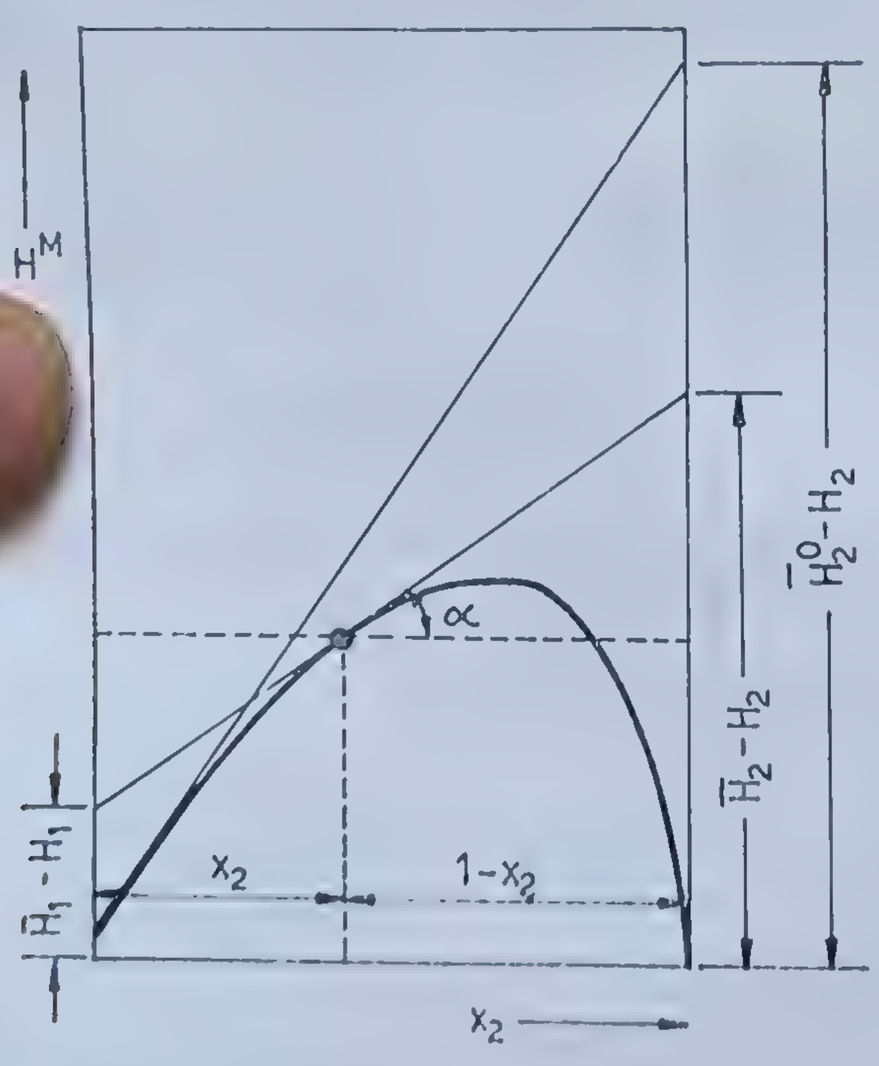


Fig. 1. Determinarea valorilor relative ale entalpiilor molare parțiale pentru componenții unui sistem binar (metoda intersecțiilor).

(1) *Bibl.*: Vilcu Bodiea, *Termodinamica chimică*, Ed. Tehnică, București, 1975.

CĂLDURĂ DE ARDERE (combustie), efect termic care însoțește arderea completă a unui mol dintr-un compus la presiunea de o atmosferă și la o temperatură dată [1,2]. **C. de a.** ale solidelor și lichidelor se măsoară la volum constant, într-un calorimetru special (bomba calorimetrică Berthelot), iar pentru gaze s-au elaborat calorimetre pentru determinarea puterii calorice a combustibililor în această stare de agregare. Toate valorile entalpiilor de ardere sînt afectate cu semnul minus (prin ardere se cedează căldură). **C. de a.** ale compușilor organici care nu conțin decît C, H, O și N pot fi determinate cu mare precizie. În cazul compușilor sulfurați sau halogenați natura complicată a reacțiilor de combustie implică incertitudini asupra produșilor de reacție. Semnificația termodinamică a căldurii de combustie rezultă din condițiile de determinare

$$Q_v = E_T \qquad (1)$$

C. de a. (combustie) nu are numai o importanță în sine. Pe lîngă posibilitatea de a furniza alte mărimi termodinamice, ca entalpii de formare, efectele termice asociate arderii dau informații cantitative asupra tăriei legăturilor chimice în corpurile organice, a energiei de rezonanță, a energiei legăturilor la sisteme aromatice și asupra energiei de rețea. Legătura **c. de a.** cu entalpia de formare se poate deduce dintr-un șir de procese de combustie la care iau parte un corp compus din diferite elemente și fiecare element în parte. Se calculează căldura de formare a corpului considerat (de exemplu corpul 1) în raport cu **c. de a.** ale celorlalte corpuri, din care se scade căldura de combustie a corpului în cauză:

$$(\Delta H_f^0)_1 = \sum_{i=2}^{i=k} (\Delta H_c)_i - (\Delta H_c)_1 \qquad (2)$$

Din efectele termice de ardere ale unor corpuri organice se pot calcula direct căldurile de reacție la care participă aceste corpuri nefolosind ca intermediare căldurile de formare. Constatările experimentale au condus la cîteva regularități urmate de efectele termice de ardere. De exemplu, trecerea de la un compus organic la omologul său superior determină creșterea **c. de a.** cu o cantitate practic constantă, evaluată de Rossini la $-157{,}00 \pm 0{,}08$ kcal. Regularitatea se aplică începînd cu termenii C_5, iar pentru omologii inferiori se constată abateri. Se pot astfel stabili apriori căldurile de combustie în virtutea legii că fiecare atom de carbon și hidrogen care sînt arși la CO_2 și H_2O contribuie practic în aceeași măsură la căldura de combustie. O **c. de a.** crescută reflectă o căldură de formare negativă, dar mică în valoare absolută sau pozitivă și deci o moleculă cu legături mai slabe. Dacă se iau în considerare **c. de a.** ale cîtorva cicloparafine gazoase se pot pune în evidență tensiuni în ciclurile de trei sau patru atomi de carbon. În ciclurile de cinci atomi de carbon tensiunea este redusă și este minimă la ciclohexan, după care creșterea ciclului determină creșterea tensiunii de ciclu, cel puțin pînă la ciclul de nouă atomi de carbon. În seria ascendentă a cicloalcanilor, tensiunea de ciclu scade de la termenul C_9, iar căldura de combustie a cicloalcanilor gazoși C_{14}, C_{15}, C_{16} și C_{17} trebuie să fie aceeași cu cea a alcanilor aciclici normali. S-au dat de asemenea regularități simple prin care se leagă efectul de ardere de compoziția unui corp. De exemplu, după Thornton, **c. de a.** este de circa $-52{,}5\,n$ kcal/mol (n = numărul atomilor de oxigen necesar arderii complete a unei molecule din corpul considerat). O altă ecuație pentru calculul **c. de a.** a hidrocarburilor normale saturate este:

$$\Delta H_c = -60{,}40 - p(157 \pm 0{,}08) \text{ kcal} \qquad (3)$$

p fiind numărul atomilor de carbon ai hidrocarburii. După Karush, la presiune constantă, căldura molară de combustie a unui corp organic lichid este egală cu $-26{,}05\,p$ (p = numărul electronilor de valență ai atomilor de carbon din moleculă). Asemenea regularități corespund mulțumitor cu datele experienței pentru hidrocarburi și sînt mai puțin satisfăcătoare

pentru compuşii cu oxigen şi în general pentru cei cu elemente suplimentare. De exemplu, diferenţele dintre căldurile de combustie experimentale şi cele calculate după regula lui Thornton pentru octan şi benzen sînt egale cu 0,4%, respectiv 0,6%, în schimb în cazul acidului succinic şi al zaharozei cresc la 2%, respectiv 8% şi diferenţele se accentuează odată cu creşterea complexităţii moleculelor şi a numărului de substanţe.

Bibl. : Roth, V. A., *Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung chemischer Reaktionswärmen*, F. Vieweg Braunschweig, 1956 ; Carboni, R. A., Kaver, C. J., Costle, J. E., Simmons, H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, *89*, 2618 (1967) ; Cox, J. D., Pilcher, G., *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York, 1970, pp. 525—595.

CĂLDURĂ DE DILUARE, efect termic asociat fenomenului de adăugare a unei cantităţi foarte mari, practic infinite, de solvent, unei cantităţi de soluţie cu o concentraţie dată, care conţine un mol de substanţă dizolvată. Un astfel de proces se redă schematic, pentru o soluţie apoasă, după cum urmează :

$$n_2\mathrm{NaCl}\,.\,n_1\mathrm{H_2O}\left(\text{soluţie},\ m = 55{,}51\,\frac{n_2}{n_1}\right) + n_1\mathrm{H_2O\,(l)} =$$

$$= n_2\mathrm{NaCl}(n_1 + n'_1)\,\mathrm{H_2O}\left(\text{soluţie},\ m' = 55{,}51\,\frac{n_2}{n_1 + n'_1} \simeq 0\right)$$

Variaţia de entalpie în cursul procesului este :

$$\Delta H = (n_1 + n'_1)\overline{H}^0_1 + n_2\overline{H}^0_2 - (n_1\overline{H}_1 + n'_1\overline{H}^0_1 + n_2\overline{H}_2) \quad (1)$$

În virtutea egalităţii $\overline{H}^0_1 = H^0_1$, se obţine căldura integrală de diluare prin interpretarea ecuaţiei (1) la numărul de moli ai substanţei dizolvate :

$$\Delta H_{\mathrm{dil}} = -\frac{n_1}{n_2}(\overline{H}_1 - \overline{H}^0_1) - (\overline{H}_2 - \overline{H}^0_2) \quad (2)$$

La diluţie extremă, **c. de d.** se anulează prin egalizarea mărimilor $\overline{H}_1$ şi $\overline{H}^0_1$ precum şi $\overline{H}_2$ şi $\overline{H}^0_2$. Valorile **c. de d.** se tabelează în funcţie de concentraţie.

Variaţia **c. de d.** cu concentraţia este :

$$\left[\frac{\partial(\Delta^i H_{\mathrm{dil}})}{\partial n_2}\right]_{n_1} = \frac{n_1}{n_2}(\overline{H}_1 - \overline{H}^0_1) - \frac{1}{n_2}\left(n_1\frac{\partial\overline{H}_1}{\partial n_2} + n_2\frac{\partial\overline{H}_2}{\partial n_2}\right) \quad (3)$$

În virtutea ecuaţiei Gibbs-Duhem relaţia se simplifică :

$$\left[\frac{\partial(\Delta^i H_{\mathrm{dil}})}{\partial n_2}\right]_{n_1} = \frac{n_1}{n_2^2}(\overline{H}_1 - \overline{H}^0_1) \quad (4)$$

Este întîlnit şi termenul de „căldură intermediară de diluare" $\Delta^r H_{\mathrm{dil}}$, care este efectul termic care însoţeşte diluarea unei anumite cantităţi de soluţie cu o anumită concentraţie, cu o cantitate determinată de solvent. Exemplificarea procesului pentru soluţii apoase conduce la o ecuaţie formal identică cu schema precedentă de diluare cu deosebirea că în acest caz n_1 are o valoare finită iar $m' \neq 0$. Ţinînd seama de concentraţiile cunoscute ale soluţiei iniţiale şi finale, se atribuie entalpiilor din aceste soluţii simboluri distinctive, indicînd în exponent concentraţiile corespunzătoare. Astfel variaţia de entalpie este :

$$\Delta H_{\mathrm{dil}} = (n_1 + n'_1)\,\overline{H}^{m'}_1 + n_2\overline{H}^{m'}_2 - [n_1\overline{H}^m_1 + n_2\overline{H}^m_2 + n'_1 H^0_1] \quad (5)$$

$$\Delta^r H_{\mathrm{dil}} = \frac{\Delta^i \mathrm{dil}}{n_2} \quad (6)$$

cu scopul de a reda căldura intermediară de diluare în funcţie de călduri integrale de diluare, se împarte ecuaţia (5) la n_2 după adunarea şi scăderea termenilor $(n_1 + n'_1)\overline{H}^0_1 + n_2\overline{H}^0_2$:

$$\Delta^r H_{\mathrm{dil}} = \frac{n_1 + n'_1}{n_2}(\overline{H}^{m'}_1 - \overline{H}^0_1) + (\overline{H}^{m'}_2 - \overline{H}^0_2) - \frac{n_1}{n_2}(\overline{H}^m_1 - \overline{H}^0_1) + (\overline{H}^m_2 - \overline{H}^0_2) \quad (7)$$

Atribuind celor două paranteze mari ale ecuaţiei (7) semnificaţia care rezultă din ecuaţia (2) se formulează expresia căldurii intermediare de diluare, în raport cu efectele de diluare integrale ale soluţiilor cu concentraţiile m şi m' :

$$\Delta^r H_{\mathrm{dil}} = \Delta^i H^m_{\mathrm{dil}} - \Delta^i H^{m'}_{\mathrm{dil}} \quad (8)$$

Căldura diferenţială de diluare $\Delta^d H_{\mathrm{dil}}$ este efectul termic care însoţeşte diluarea unei cantităţi foarte mari de soluţie prin adaosul unui mol de solvent, astfel încît concentraţia finală a soluţiei să rămînă practic constantă. Definirea căldurii diferenţiale de diluare, în alternativa adaosului unei cantităţi infinitezimale de solvent unei cantităţi foarte mari de soluţie care să-şi menţină concentraţia conduce la formularea mărimii

$$\Delta^r H_{\mathrm{dil}} = \overline{H}_1 - \overline{H}^0_1 \quad (9)$$

Procesul se schematizează astfel :

$$n_2\mathrm{NaCl}\,.\,n_1\mathrm{H_2O}\left(\text{soluţie } m = \frac{55{,}51\ n_2}{n_1}\right) + \mathrm{d}n_1\mathrm{H_2O(l)} =$$

$$= n_2\mathrm{NaCl}(n_1 + \mathrm{d}n_1)\,\mathrm{H_2O}\left(\text{soluţie } m' = 55{,}51\,\frac{n_2}{n_1 + \mathrm{d}n_1}\right)$$

CĂLDURĂ DE DISOCIERE v. **DISOCIERE TERMICĂ. SISTEME HETEROGENE**

CĂLDURĂ DE DIZOLVARE, efect termic asociat fenomenului de dizolvare, caracterizat prin stări de agregare diferite ale componenţilor iniţiali, care se regăsesc după proces în fază unică. La schimbarea stării de agregare a solventului intervin căldurile latente de tranziţie dintr-o stare în alta, astfel că efectele termice asociate dizolvării depăşesc cu mult entalpiile de amestecare. În funcţie de concentraţia soluţiei formată prin adaosul unui component solid în solvent, se disting efecte termice diferite la dizolvare, după cum urmează :

Căldura integrală de dizolvare, efect termic asociat dizolvării unui mol de sare într-o cantitate dată de solvent, corespunzătoare unei concentraţii molare. Căldura integrală de dizolvare depinde de concentraţia soluţiei, prin intermediul entalpiilor molare parţiale $\overline{H}_1$ şi $\overline{H}_2$, care variază continuu cu variaţia concentraţiei de la diluţie extremă la saturaţie. La limita inferioară a concentraţiei :

$$\lim_{m \to 0} \overline{H}_2 = H^0_2 \quad \text{şi} \quad \lim_{m \to 0} \overline{H}_1 = H^0_1$$

Entalpia molară parțială a substanței dizolvate tinde către valoarea limită la diluție infinită, cu o pantă diferită de zero, în timp ce apropierea entalpiei molare parțiale $\overline{H}_1$ de entalpia molară a solventului pur $\overline{H}_1^0$ are loc asimptotic, cu scăderea concentrației. Căldura integrală la diluție extremă devine astfel :

$$\lim \Delta^i H_{diz} = \Delta^i H^0_{diz} \qquad (1)$$

$$m \to 0$$

$$\Delta^i H^0_{diz} = \overline{H}_2^0 - H_2^S$$

unde H_2^S este funcția calorică molară a substanței solide. $\Delta^i H^0_{diz}$ se numește *căldură primă* (*standard*) *de dizolvare* și reprezintă efectul termic asociat dizolvării unui mol de sare într-o cantitate atît de mare de solvent încît să rezulte în final o soluție infinit diluată. Procesul se poate exemplifica astfel :

$$NaCl(s) + n_1H_2O(l) = NaCl_{(aq)} \quad \Delta^i H^0_{diz}$$

în acest caz n_1 este un număr foarte mare. Căldura primă de dizolvare este cea mai importantă mărime din toată seria de valori pe care le ia căldura integrală de dizolvare la diferite concentrații, constituind obiectivul principal al măsurătorilor calorimetrice de efecte termice la dizolvare. Antipodul căldurii prime de dizolvare este căldura totală de dizolvare sau căldura integrală de dizolvare la saturație, care reprezintă efectul termic asociat dizolvării unui mol de sare în cantitatea de solvent necesară pentru formarea unei soluții saturate :

$$S(s) + n_1H_2O(l) = S.n_1H_2O(\text{soluție saturată}).\ \Delta^i H^{sat}_{diz}$$

unde S reprezintă o sare greu solubilă în apă.

$$\Delta^i H^{sat}_{diz} = \overline{H}_2^{sat} - H_2^S \qquad (2)$$

Căldura integrală de dizolvare la orice concentrație se poate exprima în funcție de căldura primă de dizolvare și căldura de diluare a soluției la concentrația dată. Dacă se adaugă unei cantități mari de soluție, cu o concentrație anumită, o cantitate foarte mică de sare (dn_2moli) care să nu afecteze concentrația inițială a soluției, se înregistrează un efect termic foarte mic, a cărui expresie este :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \overline{H}_2 - H_2^S \qquad (3)$$

$$\Delta^d H_{diz} = \overline{H}_2 - H_2^S \qquad (3a)$$

Acest efect, $\Delta^d H_{diz}$, se numește *căldură diferențială de dizolvare*, care se mai definește și ca efectul termic care însoțește dizolvarea unui mol de substanță într-o cantitate extrem de mare de soluție, cu o anumită concentrație, astfel încît concentrația soluției rezultate să rămînă practic neschimbată. Schematic procesul se reprezintă astfel :

$$n_2NaCl.n_1H_2O\left(\text{soluție } m = 55{,}51\,\frac{n_2}{n_1}\right) + dn_2NaCl(s) =$$

$$= (n_2 + dn_2)NaCl.n_1H_2O\left(\text{soluție } m' = 55{,}51\,\frac{n_2 + dn_2}{n_1}\right)$$

Căldura diferențială de dizolvare are două valori extreme : la diluție infinită și la saturație. La diluție infinită se regăsește căldura primă de dizolvare :

$$\Delta^d H^0_{diz} = \overline{H}_2^0 - H_2^S$$

Astfel căldura primă de dizolvare poate fi exprimată fie prin intermediul căldurii integrale de dizolvare, fie cu ajutorul căldurii diferențiale de dizolvare la diluție extremă :

$$\Delta^i H^0_{diz} = \Delta^d H^0_{diz} \qquad (4)$$

Căldura diferențială de dizolvare la saturație este numită căldură ultimă de dizolvare :

$$\Delta^d H^{sat}_{diz} = \overline{H}_2^{sat} - H_2^S \qquad (5)$$

Acest efect intervine la echilibrul de fază existent între o soluție saturată și solidul pur. Deplasarea echilibrului prin variația infinitezimală a temperaturii este însoțită de variația infinitezimală a solubilității. La restabilirea echilibrului are loc tranziția unei cantități infinit mici de solid, în soluția aflată foarte aproape de saturație, iar procesul este însoțit de efectul termic denumit căldură ultimă de dizolvare (ecuația 5).

Bibl. : Vilcu, Rodica, *Termodinamică chimică*, Ed. Tehnică, București, 1975, p. 115.

CĂLDURĂ DE FORMARE, efect termic asociat formării unui mol dintr-o combinație din elemente în stare standard, la o temperatură și presiune dată. Datorită **c. de f.** se dispune de o scală relativă de entalpii de referință. **C. de f.** au același rol ca entalpiile în valoare absolută deoarece tabelele căldurilor de reacție sînt constituite în raport cu **c. de f.** ale diferiților componenți din elementele lor în stare standard și la o temperatură specificată. Astfel, **c. de f.** standard, ΔH^0_f, a dioxidului de carbon la 298,16 K este :

$$C(\text{grafit}) + O_2(g) = CO_2(g) \quad \Delta H^0_f = -94{,}052 \text{ kcal.}$$

C. de f. a elementelor în starea lor standard este convențional egală cu zero. Elementele în starea standard sînt luate ca stări de referință în tabelarea căldurilor de reacție. **C. de f.** a unui compus este diferența dintre entalpia sa și entalpiile elementelor, ultimele egalate convențional cu zero. În virtutea acestei convenții urmează că entalpia unui compus este egală cu căldura sa de formare. Importanța acestor mărimi a determinat tabelarea lor. Dacă se urmăresc căldurile standard de formare se constată că, pentru majoritatea substanțelor, semnul entalpiei este negativ. Entalpii pozitive de formare posedă în general corpurile instabile : atomi liberi, compuși anorganici instabili, hidrocarburi nesaturate. Căldura de reacție, ΔH_r, asociată unui proces declanșat între corpuri compuse, care evoluează după schema :

$$\nu_1A_1B_1 + \nu_2A_2B_2 + \ldots + \nu_iA_iB_i \to \nu'_1A'_1B'_1 + \nu'_2A'_2B'_2 + \ldots + \nu'_iA'_iB'_i$$

se calculează din entalpiile de formare ale substanțelor din sistem. În condiții standard, căldura de reacție $(\Delta^0 H_r)_{293}$ este :

$$(\Delta^0 H_r)_{293} = \sum_i \nu'_i(\Delta H^0_f)'_i - \sum_i \nu_i(\Delta H^0_f)_i \qquad (1)$$

Această ecuație servește la obținerea **c. de f.** necunoscute a unui corp din sistemul în reacție dacă se cunosc entalpia de reacție și entalpiile de formare ale celorlalte corpuri prezente. În asemenea evaluări indirecte ale **c. de f.** este important să se facă apel la numărul minim de determinări experimentale, pentru evitarea acumulării erorilor de măsură. Volumul mare de date de **c. de f.** deosebit de precise, apărute în ultimul timp, arată interesul acordat de cei mai reprezentativi chimiști ai lumii acestor mărimi care reflectă conținutul energetic al moleculelor.

Bibl. : Timmermans J., *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, Elsevier Publ. Corp. Amsterdam, 1950 ; *** *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, N.B.S. (U.S) Circular 500, 1952 ; Stull D.R., Sinke, G.C., *Thermodynamic properties of the Elements*, Am. Chem. Soc. Washington D.C. 1956 ; Correll, L.T., *The Strenghts of Chemical Bonds*, Butterworths, London, 1958 ; Mortimer C. T., *Reactions Hets and Bond Strenghts*, Pergamon Press, Oxford, 1962 ; Landolt, Börnstein, *Physikalisch-chemische Tabellen*, Springer-Verlag Berlin, ed. 6-a, 1963 ; Stull, D.R., Westrum, E.F., Sinke, G.K., *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley. Inc., New York, 1969 ; Astajhov, K.V. (edit.), *Thermodynamic and Thermochemical Constants* Science Publ. House, Moscow, 1970.

CĂLDURĂ DE REACȚIE, efect termic asociat reacțiilor chimice. Aplicațiile principiului I al termodinamicii la reacții chimice sînt studiate în cadrul termochimiei. Observațiile prețioase pe care s-a fundamentat tehnica calorimetrică și chiar valori de tonalități termice se datorează marilor pionieri ai domeniului: Hess, Thomson, Berthelot, Luginin, Ricards, Roth, Wrede, Lange ș.a., care au pus bazele termochimiei, în secolul XIX și începutul secolului XX. Unele măsurători din acea perioadă s-au afirmat ca date termochimice precise în vigoare și astăzi. În cercetările termochimice contemporane s-au impus, pe lîngă lucrările lui Calvet, Rossini, Westrum jr., Skinner, Miscenko, Skuratov, Mc Glashun, Sunner, Pilcher Cox, ș.a., numeroase lucrări elaborate de termochimiști ai generației noi. Tratarea termochimică a reacțiilor aplică entalpia, în cele mai multe cazuri, ca funcție termodinamică specifică stării energetice a sistemului. Pentru reacțiile care evoluează la volum constant, funcția caracteristică a sistemului este energia internă. Variația stoechiometrică de energie $\Delta E_{T,V}$ asociată reacției reprezintă o mărime de bilanț. Variația de energie ΔE pentru un proces desfășurat într-un sistem închis după schema :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + \nu_i' A_i'$$

se calculează potrivit relației :

$$\Delta E = \sum_i \nu_i' \bar{E}_i' - \sum_i \nu_i \bar{E}_i \qquad (1)$$

Pentru reacții desfășurate la presiune și temperatură constante, variația stoechiometrică a entalpiei procesului se deduce după o relație analoagă :

$$\Delta H = \sum_i \nu_i' \bar{H}_i' - \sum_i \nu_i \bar{H}_i \qquad (2)$$

Entalpiile molare parțiale conținute în ecuația (2) sînt specifice fiecărui corp din ansamblu. Caracterizarea termochimică a reacțiilor presupune indicarea efectelor termice standard care le însoțesc. Condițiile standard sînt reprezentate de presiunea de o atmosferă și temperatura de 298,16 K. Stările de referință ale substanțelor se definesc în raport cu starea de agregare a corpurilor. Pentru solide referința se consideră starea lor cea mai stabilă, în condiții standard (în cazul existenței mai multor forme cristaline). Pentru gaze se ia ca stare de referință gazul ideal la presiunea de o atmosferă. Pentru lichide și solide pure, starea standard se referă la presiunea de o atmosferă la o temperatură dată, cînd $a' = 1$, respectiv $a' = 1$ (a = activitatea). Reacțiile au loc fie cu absorbție de căldură (endoterme), cînd efectul termic asociat este pozitiv, fie cu degajare de căldură (exoterme), efectul termic fiind afectat cu semnul minus, conform convenției de semn. Energia internă a unei substanțe depinde de starea sa de agregare, crescînd pentru același corp de la faza solidă la faza de vapori. C. de r. este astfel condiționată și de starea de agregare a corpurilor participante la procesul chimic. De aceea, pentru orice reacție termochimică se indică starea de agregare, precum și modificația sau starea alotropă a reactanților și a produșilor de reacție. Efectele termice care însoțesc schimbările de stare de agregare sau alte modificații de natură fizică se adaugă la efectul energetic al reacției. Dependența c. de r. standard de starea de agregare a corpurilor reiese din următoarele exemple :

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H_2O\,(g) \qquad \Delta H_{298} = -57{,}80 \text{ kcal}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H_2O(l) \qquad \Delta H_{298} = -68{,}32 \text{ kcal}$$

Diferența efectelor termice asociate celor două reacții se datorează stării de agregare diferite a apei rezultate — 57,80 — —(—68,32) = 10,52 kcal. Această diferență se regăsește în efectul de vaporizare :

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g) \qquad \Delta H_{298} = 10{,}52 \text{ kcal}$$

Influența stării alotrope a unui corp asupra efectului termic al unei reacții se poate exemplifica prin reacții la care participă carbonul sub formă de diamant sau sub formă de grafit :

$$C_{(diamant)} + O_2(g) = CO_2(g) \quad \Delta H_{298} = -94{,}50 \text{ kcal}$$

$$C_{(grafit)} + O_2(g) = CO_2(g) \quad \Delta H_{298} = -94{,}05 \text{ kcal}$$

Din cele două ecuații termochimice rezultă echilibrul dintre stările alotrope ale carbonului caracterizat printr-un efect termic relativ mic față de entalpiile care însoțesc schimbarea stărilor de agregare, dar în nici un caz neglijabil :

$$C_{(diamant)} \rightleftharpoons C_{(grafit)} \qquad \Delta H_{298} = -0{,}45 \text{ kcal}$$

În studiile termochimice nu se obțin informații privind valoarea absolută sau actuală a conținutului caloric al substanțelor ci numai variația sa în urma unui proces în raport cu o referință convențională, aleasă pe o scală relativă. Efectele termice înscrise alături de reacțiile chimice se referă la cantitatea (în moli) a produsului de reacție, fără să se mai specifice numărul respectiv de moli în unitatea de masă.

CĂLDURĂ SPECIFICĂ v. CAPACITATE CALORICĂ

CĂRBUNE, rocă organogenă caustobiolitică, provenită în principal din acumularea resturilor vegetale și îmbogățirea lentă în carbon a acestora. În general, în profilul geologic, materialul organic alternează cu alte roci dispuse într-o anumită ordine, legată de procese ciclice de sedimentare. Ansamblul material organic-masă anorganică a putut fi afectat, în unele cazuri, de mișcările orogenice ale scoarței terestre. După natura resturilor organice, modul de acumulare și condițiile în care s-a produs transformarea acestora, c. se clasifică în : c. humici, c. sapropelici și c. liptobiolitici. Zăcămintele de c. humici sînt cele mai frecvente, astfel că se obișnuește să se atribuie în mod generic termenul „cărbune" diferitelor sortimente de caustobiolite humice : turbe, c. bruni, huile, antracîți.

GENEZA

Materialul genetic inițial

Exceptînd substanțele minerale, se poate considera că substanțele carboformatoare sînt: celuloza, lignina, cutina, albuminele, grăsimile, rășinile și cerurile. Compoziția elementară a carboformatorilor este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziția elementară, în %, a carboformatorilor

Carboformatori	C	H	O	N	S
Celuloză	44,4	6,2	49,4	—	—
Lignină	63,1	5,9	31,0	—	—
Albumine	50—55	6,5—7,2	20—23	15—19	0,3—2,4
Grăsimi	76—79	11—13	10—12	—	—
Ceruri	80—82	13—14	4—6		
Rășini	75,7	9,45	14,5	—	0,34

Celuloza, $(C_6H_{11}O_5)_n$, constituind, în general, 60—70% din materialul vegetal, este descompusă chimic, relativ ușor, în condiții aerobe; în procesul de formare a c. desfășurat în condiții anaerobe are loc transformarea celulozei sub acțiunea factorilor biochimici. Lignina, avînd o structură complexă (pentru pin $C_{59}H_{50}O_{16}COOH(OCH_3)_6OH$, pentru turbă $C_{49}H_{52}O_{10}COOH(OCH_3)_2(OH)_2$), reprezintă, în general, 20—25% din plantele superioare; ea este mult mai rezistentă la transformare decît celuloza, iar la oxidare poate forma acizi humici. Cutina, $C_{23}H_{48}O_{4,5}C_{15}H_{20}O_4$ este echivalentul celulozei în membrana celulelor epidermice. Albuminele, substanțe azotoase cu sulf și fosfor, în condiții anaerobe, sub acțiunea microorganismelor se transformă în grăsimi. Grăsimile sînt supuse proceselor de bituminizare, iar rășinile și cerurile sînt substanțe stabile, care se regăsesc în c. Prin urmare, rolul principal în procesul de formare a c. îl au celuloza și lignina, ceilalți carboformatori avînd un rol secundar. Acizii humici constituie elementul de legătură între substanța vegetală și c. Acizii humici de origine diferită, provenind din resturile organice ale vegetalelor, prezintă proprietăți coloidale (hidrofilie, dispersabilitate, coagulare etc.). Structural, aceștia sînt formați din nuclee aromatice policondensate la care sînt legate grupe metoxil, carboxil și hidroxil fenolic, care le conferă caracter acid; acizii humici au proprietăți bactericide. Din lignina lemnului proaspăt, cel puțin jumătate trece prin putrezire în acizi humici; la degradarea celulozei nu s-a observat însă formarea acizilor humici, ceea ce înseamnă că acizii humici din diferitele specii de turbă și lignit s-au format din lignina plantelor.

Teorii privind procesul de formare a c.

Deoarece celuloza și lignina sînt substanțele care dețin ponderea majoră în materialul genetic inițial al c., iar transformarea acestora în cursul procesului de formare a c. se realizează sub acțiunea microorganismelor, diferitele teorii privind procesul de formare a c. caută să evidențieze aceste aspecte. *Teoria celulozică*, reprezentată schematic în fig. 1, arată că celuloza, prin încălzire anaerobă la presiune ridicată se transformă în c. *Teoria lignitică*, reprezentată schematic în fig. 2, arată că, în decursul procesului de formare a turbelor, celuloza și substanțele proteice mai slabe au fost transformate sub influența bacteriilor, rămînînd prezente lignina, substanțele proteice rezistente și rășinile, care se transformă în c. *Teoriile privind influența activității microorganismelor în procesul de formare a c.* arată că în geneza diferitelor tipuri de c. humici (turbă, lignit, antracit, c. brun și huilă) un rol esențial îl au activitatea bacteriană și compoziția chimică a rocilor ce alcătuiesc culcușul și acoperișul zăcămîntului. Fiecare dintre aceste teorii subliniază o serie de aspecte care contribuie la formarea c. din materialul genetic inițial vegetal, toate arătînd însă că este vorba despre un proces de evoluție geologică la trecerea de la turbă la c. brun, huile

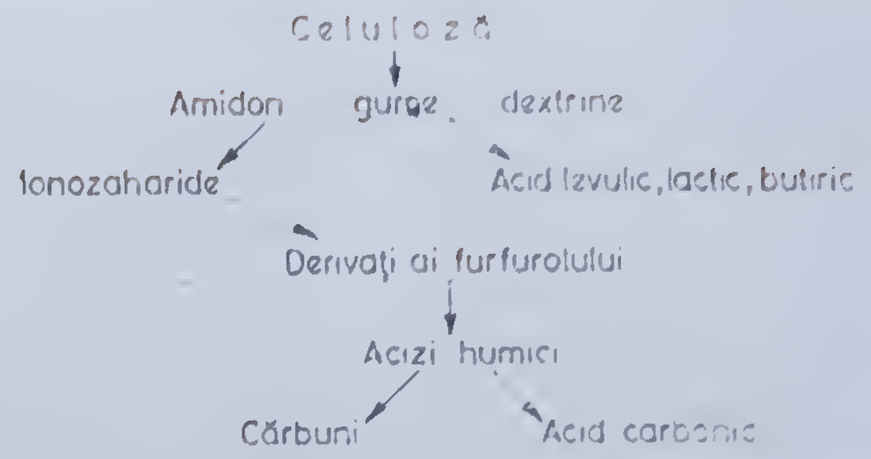


Fig. 1. Formarea cărbunilor conform teoriei celulozice.

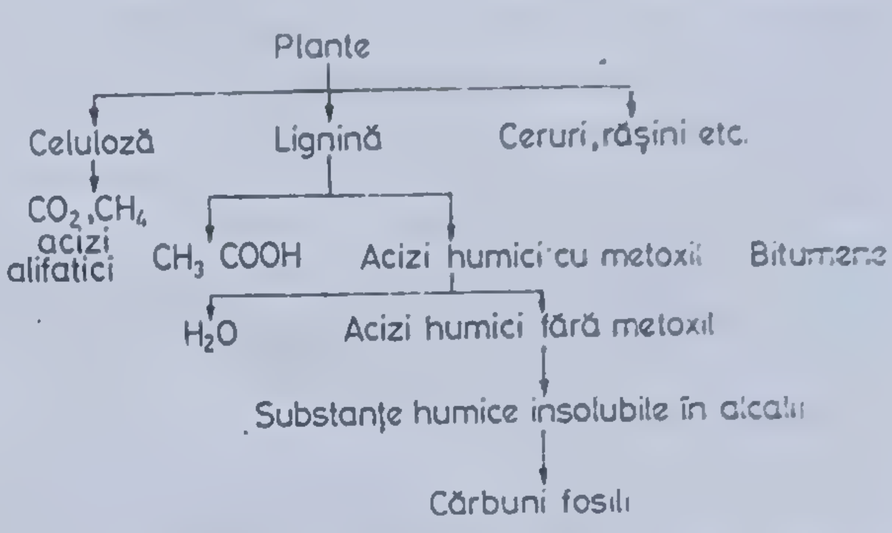


Fig. 2. Formarea cărbunilor conform teoriei lignitice.

sau antraciți; ritmul de evoluție este determinat de diverși factori fizici, chimici, biologici și tectonici.

Carbonificarea sau incarbonizarea reprezintă evoluția fizico-chimică și biochimică a unui depozit vegetal care se transformă în c. Factorii care influențează carbonificarea sînt: temperatura, presiunea, durata procesului. Creșterea temperaturii joacă rolul principal în transformarea c. inferiori în c. superiori. Presiunea acționează în același sens cu temperatura, jucînd însă un rol subordonat, și anume, împiedicînd producerea pirogenării și formarea cocsului. Se observă că zăcămintele orizontale de c., care nu au suferit cutări, sînt formate din c. bruni, iar zăcămintele de c., de aceeași vîrstă, care au suferit cutări puternice, deci au fost supuse la presiuni mari, s-au transformat în huile. Se deosebește o presiune statică, permanentă, datorită stratelor de deasupra zăcămîntului și o presiune dinamică (stress), temporară, cauzată de mișcările orogenice. Creșterea duratei procesului de carbonificare conduce la mărirea gradului de metamorfozare a c.

Formarea zăcămintelor de c. Principala condiție pentru formarea zăcămintelor de c. este existența materialului carbogenerator, a cărui abundență este determinată de clima și relieful etapei carbogeneratoare. În afară de aceasta este necesar ca relieful și regimul geotectonic să permită crearea condiției de acumulare a depozitului de material. Zăcămintele de c. autohtone se realizează atunci cînd plantele care au constituit materialul genetic s-au dezvoltat pe locul acumulării, iar zăcămintele alohtone sînt cele formate prin acumularea materialului provenit de pe un alt areal (adus de ape, vînturi etc. din alte locuri). Sub influența aerului atmosferic, umidității și microorganismelor aerobe, depozitele de material vegetal s-au transformat în turbării. După izolarea turbăriilor datorită mișcărilor pe verticală ale bazinelor în cursul perioadelor geologice, au avut loc transformări chimice ale turbei, în sensul îmbogățirii în carbon și reducerii conținutului de hidrogen, oxigen și azot, transformări care au dus la formarea zăcămintelor actuale de cărbuni humici, proces de carbonificare cunoscut și sub numele de *humificare*. În cazul în care materialul genetic nu este format din plante terestre, ci din microorganisme vegetale și animale marine, depuse ca sedimente pe fundul mărilor, acesta suferă o serie de transformări fizico-chimice și biochimice în mediul marin,

anaerob, în urma cărora are loc o îmbogățire în carbon și hidrogen și o reducere treptată a conținutului de oxigen și azot, proces cunoscut sub numele de *bituminizare*. C. bituminoși, c. de tip boghead și cannel, care conțin atît componente rezultate din procesul de bituminizare, cît și din procesul de carbonificare, indică existența unor depozite mixte, formate la o limită labilă de separare a uscatului de mare. Acumularea materialului genetic și formarea turbăriilor poate avea loc fie în condiții paralice, fie în condiții limnice. Bazinele formate în condiții paralice sînt situate pe un relief plan cu mici denivelări, plasate în apropierea litoralului marin. Datorită mișcărilor epirogenetice, periodic au avut loc ingresiuni marine, care au acoperit turbăriile cu material detritic, argilos. Complexele cărbunoase de acest tip sînt caracterizate de o sedimentare ciclică, avînd o succesiune de jos în sus de tipul argilă, c., calcar, marnă, gresie. Bazinele carbonifere mari din Europa (Silezia, Bazinul franco-belgian, Westfalia, Marea Britanie) și S.U.A. (Indiana, Illinois) sînt formate în condiții paralice. Bazinele formate în condiții limnice sînt cele la care turbăriile s-au format în mlaștinile din interiorul continentelor. Mișcările epirogenetice repetate au favorizat formarea unor complexe cărbunoase groase alcătuite din mai multe strate (caracteristic pentru acestea este absența faunei marine). Bazine carbonifere formate în condiții limnice se găsesc în Silezia Inferioară, Saxonia, Bohemia etc. Legat de condițiile de formare, complexele cărbunoase pot fi afiliate la trei tipuri : geosinclinal, platformă și tranziție. Complexele dezvoltate pe geosinclinale s-au format prin depuneri de-a lungul țărmului mării pe distanțe mari, în condiții paralice ; ca urmare zăcămîntul este format dintr-un număr de strate de grosimi diferite. Complexele afiliate platformelor sînt formate în condiții limnice și sînt constituite, în general, dintr-un număr mic de strate de formă lenticulară și de grosimi relativ reduse. Complexele de tranziție sînt cele care au suferit treceri de la condițiile paralice la cele limnice sau invers, deci reprezintă o combinație între tipurile afiliate platformelor și cele afiliate geosinclinalelor.

Etapele carbogeneraloare. Principalele perioade carbogeneratoare sînt : Carboniferul, Permianul, Mezozoicul mediu-superior și Terțiarul. 54,44% din totalul rezervelor de c. s-au format în Terțiar, 22,22% în Carboniferul superior, 18,90% în Permian, 4,00% în Jurasic, 1,52% în Carboniferul inferior, 0,54% în Triasic, 0,34% în Cretacic și 0,002% în Devonian. În general, există o concordanță între gradul de carbonificare, respectiv tipul c. și vîrsta geologică a zăcămîntului. În tabelul 2 este prezentată apartenența geologică a principalelor zăcăminte de c. din R. S. România.

Tabelul 2

Apartenența geologică a principalelor zăcăminte de cărbuni din R. S. România

Era Perioada	Epoca Vîrsta	Zăcămîntul	Felul cărbunelui
1	2	3	4
Paleozoic Permocarbonifer	—	Lupac Secul Baia Nouă	A H grasă H antracitoasă
Mezozoic Jurasic	Liasic —	Schela Gorj Cozla Bigăr, Domăn Anina Ponor Codlea	A H grasă H slabă degresată H de cocs CB lucios
Mezozoic Cretacic	— —	Rusca Montană	H
Mezozoic Paleogen	Oligocen —	Valea Jiului Bazinul Almașului	H tinere CB mat
Mezozoic Paleogen	Miocen Tortonian	Mehadia Caransebeș, Bozovici	CB mat CB lemnos
Mezozoic Paleogen	Miocen Sarmațian	Comănești Țebea-Brad	CB lucios CB mat
Neozoic Neogen	Pliocen Pontian	Cîmpulung, Schitu Golești Curtea de Argeș	CB lemnos CB
Neozoic Neogen	Pliocen Dacian-Pontian	Cîmpeni, Baraolt, Borsec, Ip, Sărmășag, Corniței-Valea Neagră, Suplacu de Barcău, Derna Volvozi	CB lemnos și pămîntos CB lemnos
Neozoic Neogen	Pliocen Dacian	Ojasca, Ceptura, Filipeștii de Pădure, Șotînga-Mărgineanca, Cărbunești, Rovinari, Jilț, Motru	CB lemnos
Neozoic Neogen	Pliocen Levantin	Rovinari, Motru	CB lemnos

(Tabelul 2 (continuare)

1	2	3	4
Neozoic Cuaternar	—	Dersca-Lozna, Cocorani, Coşna, Grădiniţa, Poiana Coşnei, Poiana Stampei, Poiana Zroviştc, Roşu-Colăcel, Puligani, Cindreni, Bahna, Bahnele Baculul, Neagra-Şarului, Joseni, Voslăbeni, Miercurea Ciuc, Mădăraş-Racu, Racu-Jigodin-Tuşnad, Molnaş-Comandău, Valea-Ruginită, Cătălina, Boroşneu-Mare, Zagot, Prejmer, Hărman, Mindra, Dumbrăveni, Călăţele 1, Călăţele 2, Carei (mlaştini), Ecedea, Craioviţa	T

* A — antracit; H — huilă; CB — cărbune brun; T — turbă

Metamorfismul

Din punct de vedere al zăcămintelor de c. metamorfismul reprezintă totalitatea transformărilor suferite de acumulări cărbunoase preexistente sub influenţa temperaturii şi presiunii ridicate. În cadrul acestor procese se poate presupune că transformările chimice în interiorul masei cărbunoase s-au efectuat în sistem semiînchis, pierderile de apă ducînd doar la îndepărtarea unor mari cantităţi de substanţe solubile. În funcţie de factorii termodinamici principali, metamorfismul poate fi: de contact (termic), dinamic şi regional (dinamotermic). Metamorfismul de contact (termic) reprezintă transformarea masei cărbunoase petrecută, în principal, sub efectul temperaturii ridicate, datorită apropierii de un cuptor magmatic; în acest caz are loc o pierdere importantă de apă şi o intensificare a procesului de carbonificare. În cadrul metamorfismului dinamic, factorul transformator principal este presiunea orientată (stress), ale cărei importante efecte sînt scăderea porozităţii şi a umidităţii şi chiar apariţia unei texturi şistuoase. Spre exemplu, zăcămintele terţiare din Valea Jiului au ajuns în stadiul de huilă în loc de c. brun, ca urmare a stressului manifestat în cadrul mişcărilor orogenice din Carpaţii Meridionali. Metamorfismul regional reprezintă adaptarea stratelor de c. la condiţii ridicate de temperatură şi presiune statică. În cadrul acestor procese metamorfice, un loc aparte îl ocupă anchimetamorfismul, datorit îngropării la adîncimi mari a unei serii cărbunoase, astfel încît aceasta este supusă unor presiuni litostatice ridicate şi unor temperaturi mari, conforme gradientului geotermic local (seria de Jieţ din Carpaţii Meridionali). Ca urmare, datorită metamorfismului, există situaţii în care zăcăminte formate în aceeaşi perioadă carbogeneratoare au grade de carbonificare diferite (de exemplu, c. formaţi în Liasic: Schela Gorj — antracit, Codlea — c. brun lucios).

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A c.

C. este format din trei componente: masa organică (substanţe cu structură complexă formate din carbon, oxigen, sulf şi azot); masa anorganică (substanţe minerale care prin calcinare se transformă în cenuşă); apă. Masa organică mai este numită şi masă combustibilă, incluzîndu-se, de fapt, în această ultimă denumire, pe lîngă masa organică propriu-zisă, şi sulful combustibil (organic şi anorganic). Studiul structurii c. şi găsirea corelaţiilor existente între structura şi proprietăţile tehnologice ale acestora necesită atît rezolvarea problemelor legate de masa organică, cît şi a celor caracteristice masei anorganice şi apei. Cele trei componente reprezintă aspecte limită ale aceluiaşi tot unitar numit c., toate trei fiind în strînsă interdependenţă fizico-chimică şi condiţionînd comportarea materialului în procesele de ardere, preparare mecanică şi chimică sau în procesele pirogenetice. a) *Masa organică* reprezintă ansamblul substanţelor organice formate din carbon, hidrogen, oxigen, sulf şi azot, avînd o structură complexă, care, prin ardere completă, generează dioxid de carbon, vapori de apă, dioxid de sulf şi azot, eliberînd totodată o cantitate însemnată de căldură. Compoziţia şi proprietăţile masei organice depind de materialul genetic, de condiţiile de formare, de vîrsta chimică şi geologică a c. etc. O dată cu creşterea gradului de metamorfozare are loc mărirea procentului de carbon; procentul de hidrogen variază relativ puţin, constatîndu-se o scădere mai bruscă între huile şi antraciţi. Corespunzător evoluţiei compoziţiei elementare a masei organice, se constată o creştere a puterii calorice a masei combustibile de la turbă la antracit. b) *Masa anorganică sau minerală* a c. reprezintă suma tuturor substanţelor minerale asociate c. şi a elementelor legate chimic de substanţa organică. În funcţie de modul de prezentare, masa anorganică poate fi sub formă de: substanţă minerală dispersată, substanţă minerală detritică, elemente rare, substanţă minerală cristalizată (amplasată în filoane subţiri sau sub formă de noduri în c.) şi impurităţi intercalate sub formă de benzi. Din punctul de vedere al provenienţei, substanţa anorganică din c. se împarte în: steril inerent (primar), format de compuşii anorganici din materialul genetic şi din steril adventiv (secundar), introdus din afara zăcămîntului. În timpul procesului de carbonificare, mai ales în primele faze ale acestuia, oxizii elementelor conţinute în materialul genetic au reacţionat fie cu acizii humici, fie cu polimeri ai acestora; o parte din substanţele minerale au fost spălate de ape, micşorîndu-se concentraţia lor. Ca urmare, sterilul inerent formează o fracţiune relativ mică din sterilul total. Masa minerală adventivă provine din materialul anorganic adus de vînt sau apo sub formă de material solubil, insolubil sau suspensii, fiind deci introdusă mecanic în zăcămînt: aceasta este repartizată neregulat în c., formînd straturi intermediare, concreţiuni, granule. Unele săruri solubile sau insolubile, aduse în zăcămînt de apele de percolaţie, pot intra în reacţie cu componenţii c.; în acest mod are loc transformarea carbonaţilor acizi în humaţi, a sulfatului de fier în sulfură de fier etc. Din punct de vedere al preparaţiei mecanice, sterilul se împarte în fix şi liber. Sterilul fix este alcătuit din substanţe minerale dispersate fin în c., care nu pot fi separate de masa cărbunoasă; acesta este format din substanţă anorganică inerentă, substanţă anorganică adventivă, pirită şi marcasită. Sterilul liber provine din roca anorganică ce însoţeşte zăcămîntul sub formă de culeuş, acoperiş sau intercalaţii. Prin urmare, sterilul are o origine diferită de cea a masei organice şi nu se poate separa total din c. fără a afecta structura acestuia. c) *Apa* din c. este legată parţial de masa organică şi parţial de cea anorganică. În cazul c. cu conţinut ridicat de cenuşă, apa legată de masa anor-

ganică poate să influențeze datele analizei elementare. Apa legată de masa organică — umiditatea totală a c. — este formată din umiditatea de imbibație (suprafața superficială), datorată condițiilor de zăcământ, de depozit sau unor condiții ocazionale, și umiditatea higroscopică, care dă indicații asupra elementelor constructive ale c. Apa din c. humici poate fi legată chimic sub formă de : apă de constituție, apă aflată pe pereții capilarelor (apă intercapilară) și în interiorul capilarelor (apa intracapilară), în afară de aceste tipuri de apă, la turbe sînt prezente apa de absorbție (coloidă) și apa osmotică. Conținutul de apă din diverse tipuri de c. scade odată cu creșterea gradului de metamorfozare, ajungînd de la 80—90% în cazul turbei (din care 20—30% umiditate higroscopică), la 5 — 20% (5—15% umiditate higroscopică) pentru c. brun, 1—5% la huilă și 1% la antracit. Apa constituie un component supărător în folosirea c., deoarece necesită o cantitate de căldură pentru evaporarea ei, contribuind astfel la reducerea puterii calorice.

Compoziția masei organice

Din punct de vedere genetic, c. se clasifică în humici, liptobiolitici și sapropelici.

C. *humici*, c. care au luat naștere prin transformarea biochimică a vegetalelor terestre bogate în celuloză și lignină, în a căror faze intermediare de formare au apărut substanțele humice (acizi humici, humine etc.).

C. *liptobiolitici*, c. formați în mai mare măsură din părțile mai rezistente ale plantelor, cum sînt cerurile, rășinile, membranele de spori, cuticule, țesuturile din scoarța copacilor etc. Au conținut mai ridicat de hidrogen și de materii volatile, iar prin distilare dau cantități mai mari de gudroane, în raport cu c. humici similari. În funcție de materialul primar, liptobiolitii se împart în : sporici, de cuticule, rășinoși și suberinici. — *Liptobiolitii sporici* sînt alcătuiți, în principal, din membrane de spori presate. Sînt foarte rar întîlniți, cei mai cunoscuți fiind tasmanitul (c. sporic din nordul Tasmaniei, bogat în carbon, hidrogen și substanțe volatile) și cuiburile și benzile prezente în c. din bazinele Moscovei și Kuzneț. — *Liptobiolitii de cuticule* sînt c. alcătuiți exclusiv din cuticule, reprezentantul tipic fiind c. *de hîrtie* sau *de foi* (prin expunere în aer, se desface în foi), prezent sub formă de cuiburi și lentile în bazinul Moscovei. — *Liptobiolitii* rășinoși au ca reprezentanți piropisitul, rabdopisitul și c. de rășină. *Piropisitul* este alcătuit, în special, din rășină și ceară și din cantități mici de polen, fiind de culoare galben-deschisă. Se găsește sub formă de benzi în unii cărbuni bruni din Germania. *Rabdopisitul* este format din bastonașe de rășină cimentate într-o substanță humoasă. Se găsește în c. humici din bazinul Suizun. C. *de rășină* este alcătuit din ace de rășină vizibile cu ochiul liber. Se găsește în zăcămintele de c. de la Tkibulsk (U.R.S.S.). — *Liptobiolitii suberinici* sînt formați, în principal, din elementele de suberină sau din scoarța copacilor. Reprezentantul cel mai răspîndit al acestui tip este *lopinitul* — c. mat stratificat, în care predomină țesuturile de plută (foarte bogat în materii volatile), ce se găsește în zăcămintele din provincia chineză Cian-Si.

C. *sapropelici* sînt c. cu conținut mare de bitumen, formați din plante inferioare și plancton animal printr-un proces de carbonificare și bituminizare. Aceștia se împart în două grupe : sapropeliții propriu-ziși și saprocoliții. — *Sapropeliții propriu-ziși* sînt c. sapropelici care păstrează resturi de alge și plancton. Cele mai importante tipuri sînt : c. boghead, c. cannel, c. boghead-cannel, maragunitul, cassianitul, kuckersitul și sungitul. C. *boghead* este format din sfărîmături de alge cimentate într-o masă amorfă ; după aspectul exterior este asemănător huilei. C. boghead apare în unele zăcăminte din Scoția, fiind utilizat pentru distilare, deoarece conține mari cantități de substanțe volatile. C. *cannel* este format din microspori închiși într-o masă amorfă ; are culoare cenușie-brună și luciu mat mătăsos ; se aprinde ușor și arde cu o flacără luminoasă (conținut ridicat de hidrogen și substanțe volatile) ; se găsește sub formă de benzi, strate subțiri sau lentile de c. bruni lucioși. C. *boghead-cannel* este un sapropelit intermediar, format din alge și microspori cimentați într-o masă amorfă ; are culoare cenușie-brună ; se găsește sub formă de intercalații, benzi sau lentile în c. bruni din bazinul Moscovei. *Maragunitul* este alcătuit aproape exclusiv din alge incluse într-o masă humică brună ; este de culoare galbenă, se aprinde repede și arde cu mult fum. *Cassianitul* este un sapropelit format din alge, fragmente de cuticule și spori, cuprinse într-o masă de bază roșie-brună ; se găsește în zăcămîntul Kasianov din bazinul Irkuțk. *Kuckersitul* este format din alge și țesuturi calcaroase incluse într-un șist bituminos moale ; se întîlnește în unele depozite de pe țărmul Balticii. *Sungitul* este un complex cărbunos-bituminos, format din Precambrian, întîlnit în zăcămintele de pe malul lacului Onega. — *Saprocoliții* sînt c. sapropelici în care nu se mai conservă structura resturilor de alge și plancton. Aceștia sînt prezenți în bazinul Irkuțk, cele mai importante tipuri fiind : saprocolitul Hahareisk, saprocolitul Matagansk și gagatul. *Saprocolitul Hahareisk* este un c. cu masă fundamentală fără structură și fără elemente figurate ; este prezent în zăcămîntul al cărui nume îl poartă. *Saprocolitul Matagansk* este alcătuit dintr-o masă fundamentală cu unele corpuri neclare (ipotetic alge) și este prezent în zăcămîntul al cărui nume îl poartă. *Gagatul* este un c. cu conținut ridicat de hidrogen și gudroane — proprietăți caracteristice c. sapropelici — dar are luciu puternic, proprietate care îl apropie de c. humici. Se găsește sub formă de bucăți izolate sau sub formă de cuiburi în argile, calcare și mai puțin în c. : se întîlnește în Crimeea, Transcaucazia (U.R.S.S.), Witby (Marea Britanie), Würtemberg (R. F. Germania).

Din punct de vedere chimic, masa organică a c. este formată din următoarele elemente : carbon, hidrogen, oxigen, sulf, azot și uneori fosfor. *Carbonul* este elementul care are cea mai mare pondere în constituția c. La ardere, carbonul se combină cu oxigenul, formînd dioxid de carbon, proces puternic exoterm. Puterea calorică a carbonului este de cca 8 100 kcal/kg. Odată cu creșterea gradului de carbonificare are loc mărirea conținutului de carbon (tabelul 3) *Hidrogenul*, alt element combustibil în masa organică a c. are o putere calorică de cca 34 000 kcal/kg. Din hidrogenul

Tabelul 3

Compoziția chimică elementară a masei organice pentru diferite tipuri de cărbuni humici

Tipul cărbunelui	C⁻ %	H⁻ %	O %	N %	Putere calorică kcal/kg	Materii volatile
Turbă	55—60	5—6	33—37	2	5 000—5 700	60
Lignit	60—70	5—6	21—29	1	5 400—6 200	60
Cărbune brun mat	60—70	5—6	21—29	0,8	5 400—6 200	50—60
Cărbune brun lucios	70—78	3—5	14—17	0,8	6 200—7 230	50—60
Huilă flambantă	75—80	4,5—5,5	14	0 7	7 200—7 600	40—50
Huilă de gaz	80—85	5,0—5,8	10—12	0,7	7 800—8 000	35
Huilă semigrasă	84—89	5,0—5,5	9—11	0,5	8 000—8 300	26
Huilă de cocs	80—88	5	7—9	0,5	8 300—8 500	18
Huilă slabă antracitoasă	90—92	4—5	4—5	0,3	8 700—8 800	12
Antracit	94—98	1—3	1—3	urme	8 200—8 500	4

total, H_t, numai o mică parte își aduce aportul la puterea calorică a c., așa-numitul hidrogen liber, H_l, nelegat sub formă de apă:

$$H_l = H_t - \frac{O}{8}$$

Hidrogenul prezent în masa c. poate fi legat de oricare din celelalte elemente componente (carbon, oxigen, sulf sau azot). *Oxigenul* prezent în masa organică a c. contribuie la micșorarea puterii calorice a acestora. Conținutul de oxigen descrește odată cu mărirea gradului de carbonificare. Oxigenul se găsește în grupele carboxil și hidroxil (majoritate fenolic) și eventual, dacă există, în grupele carbonil. Numărul grupelor carboxilice scade de la c. tineri către cei bătrîni, ajungînd nul la huile. Prin urmare, puterea calorică a masei organice a c. nu este influențată numai de ponderea elementelor carbon, oxigen și hidrogen, ci depinde și de raportul reativ dintre hidrogen și oxigen, respectiv de hidrogenul liber. Puterea calorică a masei combustibile crește odată cu mărirea gradului de carbonificare. Scăderea puterii calorice a masei combustibile a antracitului față de huilele antracitoase (8 700 — 8 800 kcal/kg) se datorește scăderii pronunțate a conținutului de hidrogen la antracit, 1—3% (datorită parțialei sale grafitizări), față de 4—5% la huilele antracitoase, care nu poate compensa creșterea ponderii carbonului de la 90—92% pentru huile antracitoase, la 94—98% pentru antracit. *Azotul* deține o pondere mică în masa c., maxim 3% și scade odată cu creșterea gradului de carbonificare. Azotul se găsește în masa organică a c. sub formă de diverse combinații, dintre care au fost identificați amidoderivați cu structură ciclică și aciclică și componenți cu grupe amidice. Azotul nu arde și nu întreține arderea. *Sulful* reprezintă un element nedorit în compoziția c. Conținutul de sulf variază în limite largi, chiar pentru același zăcămînt și nu depinde de gradul de carbonificare; c. românești au un conținut mediu de sulf de 1—3%, limita minimă fiind 0,3% (antracit de Schela) și 8% (huilă de Cozla). După proveniență, sulful poate fi primar (provenit din materialul genetic inițial) și secundar (rezultat din transformarea sulfaților aduși din afara zăcămîntului). După apartenența chimică, sulful poate fi organic, sub formă de sulfură (pirită) și sub formă de sulfat (sulfați); sulful organic, deci sulful conținut în masa organică a c. sub formă de diverse combinații este caracteristic pentru c. săraci în fier. Sulful sub formă de sulfuri se găsește legat în special de fier formînd pirita și marcasita. Sulful sub formă de sulfat este legat în special de calciu și fier. Ultimele două forme constituie sulful mineral. După comportarea în timpul cocsificării c., sulful poate fi fix (S_f) și volatil (S_v), iar după comportarea în timpul arderii c. poate fi sulf combustibil (S_c) și sulf de cenușă (S_A). *Fosforul* se găsește uneori în cantități mici în masa organică a c. (0,01—0,10%), reprezentînd un component nedorit pentru c. cocsificabili.

Compoziția masei anorganice

Substanțele anorganice din c. prin ardere se transformă în cenușă; aceasta nu corespunde nici cantitativ și nici calitativ sterilului, în cursul procesului de ardere a c., componenții chimici ai sterilului fiind supuși unor transformări chimice. Totuși, deoarece metodele care permit determinarea cantitativă a conținutului de steril sînt dificile, ponderea masei anorganice a c. se stabilește în funcție de cantitatea de cenușă rezultată prin arderea combustibilului. Compoziția chimică-oxidică a cenușii poate fi considerată, cu o oarecare aproximație, drept compoziție a sterilului. Masa anorganică a c. conține o serie de elemente prezente în cantități mari, cunoscute sub numele de *elemente majore sau macroelemente*. Acestea se găsesc în cantități de peste 1% din masa cenușii, având o pondere care descrește în ordinea: Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, Na, K, Ti, P. În funcție de compoziția sa chimică, sterilul este de două feluri: silico-aluminos și calcic. Valorile limită ale concentrațiilor principalilor componenți chimici prezenți în cele două tipuri de steril sînt redate în tabelul 4.

Tabelul 4

Limitele de variație ale concentrațiilor macrocomponentelor în sterilul cărbunilor de tip silico-aluminos și calcic

Component	% în steril					
	silico-aluminos			calcic		
	minim	mediu	maxim	minim	mediu	maxim
SiO_2	10	53	67	13	38	40
Al_2O_3	10	18	30	5	14	25
Fe_2O_3	5	11	25	4	11	25
SO_3	0,5	4	20	5	10	30
CaO	1	7	14	10	20	30
MgO	0,2	2	5	0,2	5	10
$Na_2O + K_2O$	0,2	2,4	3	0,4	1,8	2
TiO_2	0	0,6	1,5	0	0,7	1,5
P_2O_5	0	0,1	0,3	0	0,08	0,25

Elementele majore din c. pot proveni atît din sterilul inerent cît și din cel adventiv. Compoziția cenușilor rezultate prin arderea diverșilor componenți petrografici ai c. (tabelul 5) arată că cenușa asociată vitritului și claritului se apropie de cenușa plantelor, fiind formată din săruri solubile: cenușa duritului are caracter argilos, iar cenușa fuzitului prezintă mari variații de compoziție.

Tabelul 5

Oxidul	% în fuzit	% în durit	% în clarit	% în vitrit
SiO_2	8,84	50,54	9,44	6,08
Al_2O_3	8,66	42,43	16,58	15,49
Fe_2O_3	3,37	1,36	3,31	3,09
CaO	57,00	3,69	12,98	15,22
MgO	1,30	—	10,52	1,87
SO_3	14,65	3,23	32,18	30,89
CO_2	2,98	—	—	6,69
Na_2O	3,24	—	15,71	17,67
K_2O	0,67	—	—	0,20
MnO	0,51	—	0,23	0,13
TiO_2	0,04	0,04	0,50	0,24
P_2O_5	—	—	0,01	—

În tabelul 6 este prezentată compoziția chimică a cenușilor cărbunilor din unele țări europene și S.U.A. Compoziția chimică a masei anorganice a c. determină comportarea acesteia în procesul de ardere în focarele cazanelor de abur. Astfel, un conținut ridicat de alcalii joacă rol de fondant, fapt ce provoacă zgurificarea cenușii; cenușile de culoare brună uscată, conținînd oxizi de fier sînt mai fuzibile decît cele de culoare deschisă, care conțin oxid de aluminiu și dioxid de siliciu. Un conținut ridicat de dioxid de siliciu al cenușii poate indica, în anumite situații, prezența unei cantități însemnate de cuarț liber în steril, fapt ce generează o abrazivitate ridicată a cenușii și, ca urmare, apariția fenomenului de eroziune a suprafețelor de transfer termic ale cazanului. O pondere însemnată a trioxidului de sulf în compoziția cenușii poate conduce la apariția fenomenelor de coroziune a cazanului, însoțită de poluarea cu oxizi de sulf. Compoziția masei minerale a c. este deosebit de importantă nu numai în cazul utilizării lor în scopuri energetice, ci și în cazul huilelor cocsificabile, care trebuie să aibă de altfel și un conținut cît mai redus de cenușă, deoarece aceasta se regăsește în cocs. Astfel, un cocs cu un conținut ridicat de oxizi de fier are o reactivitate mai pronunțată și se aprinde mai ușor, iar un conținut mare de oxizi de magneziu și calciu atacă și

Tabelul 6

Compoziția chimică a cenușilor cărbunilor din unele țări europene și S.U.A.

Țara	Compoziția chimică, %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	$Na_2O + K_2O$
Marea Britanie	41,4—50,7	29,9—28,6	6,4—13,5	1,7—3,7	1,4—2,9	0,6—1,8	2,0—6,1
Austria	45,0—53,0	19,0—24,0	6,0—9,0	10,0—13,0	2,0—3,0	—	—
Franța							
H	47,0—53,0	28,0—35,0	3,6—11,5	13,4	1,4—2,5	0,1—0,9	0,9—7,3
L	18,0—24,0	13,0	6,3—7,2	46,0—48,0	1,9—2,8	6,0—6,4	4,5—8,3
R. F. Germania	28,0—68,0	3,2—11,4	2,3—6,5	16,3—24,9	0,5—2,6	5,8—16,3	—
Grecia	33,0	15,5	6,0	33,0	2,0	6,0	3,0
R. S. F. Iugoslavia	45,0—51,0	20,0	9,5	15,0—17,0	1,9—2,4	0,2—2,4	—
R. P. Polonă							
H	43,0—57,0	18,0—28,0	7,5—16,0	4,0—10,0	1,0—5,5	0,5—3,3	1,0—3,0
L	19,0—34,0	2,0—4,0	6,0—11,0	38,0—52,0	2,0—4,0	9,0—16,0	0,2
Spania	36,4—51,4	11,6—34,8	7,6—27,9	0,9—11,3	0,6—2,9	0,3—3,4	0,1—3,3
S.U.A.	34,0—38,0	17,3—31,0	6,0—26,0	1,0—10,0	0,5—2,0	0,2—4,0	1,5—20,0
R. S. România							
H	38,0—51,0	23,0—32,0	7,0—18,0	1,0—6,0	0,9—3,0	1,0—7,0	1,0—3,9
L	35,0—54,0	11,0—25,0	7,0—23,0	3,0—28,0	1,0—4,0	0,2—15,0	1,0—4,0

*) H — huilă ; L — lignit

Tabelul 7

Valorile medii și extreme ale concentrațiilor componenților oxidici și ale microelementelor în cărbuni

Oxidul	Concentrația în cenușă, %		
	minimă	medie	maximă
Li_2O	0,024	0,075	0,140
Rb_2O	0,030	0,030	0,055
SrO	0,110	0,038	1,050
BaO	0,060	0,220	0,490
Bi_2O_3	0,004	0,004	0,007
Sb_2O_5	0,007	0,010	0,012
CaO	0,006	0,010	0,023
Cr_2O_3	0,016	0,023	0,029
CuO	0,028	0,061	0,130
GaO	0,015	0,022	0,032
GeO_2	0,005	0,011	0,026
HgO	0,008	0,011	0,021
La_2O_3	0,025	0,030	0,051
MnO	0,016	0,046	0,230
MoO_3	0,005	0,016	0,040
NiO	0,016	0,047	0,100
PbO	0,020	0,048	0,140
Sb_2O_3	0,005	0,005	0,005
SnO_2	0,010	0,020	0,070
V_2O_5	0,032	0,050	0,069
WO_3	0,010	0,010	0,019
ZnO	0,050	0,053	0,110
ZrO_2	0,019	0,029	0,046

distruge zidăria cuptorului. În mod similar, la semicarbonizarea turbei, prezența oxizilor de fier duce la creșterea reactivității semicocsului obținut. În afară de macroelemente, a căror distribuție determină compoziția oxidică a cenușii, în c. sînt prezente în cantități mici (cuprinse între 1 ppm și 1%) și o serie de alte elemente, cunoscute sub numele de *elemente de urmă, elemente rare, elemente minore* sau *microelemente*. Cauza majoră a îmbogățirii c. în microelemente este reținerea acestora din apele de percolație sau de zăcămînt, de către masa cărbunoasă în formare. Într-o mai mică măsură, îmbogățirea c. în elemente de urmă se datorește proprietăților biologice ale plantelor fosile (care au constituit materialul genetic inițial) de a acumula diferite substanțe anorganice necesare metabolismului lor. Studiul repartiției microelementelor acumulate în c. indică asocieri ale unor elemente foarte deosebite din punct de vedere geochimic. Astfel, alături de elemente-litofile tipice ca : beriliul, zirconiul și lantanoidele, în c. sînt și elemente cu puternic caracter siderofil, ca : metalele nobile precum și elemente calcofile cum sînt : plumbul, bismutul, arsenul sau baze puternice, litiul. Tendința de acumulare a microelementelor din c. depinde atît de *p*H-ul mediului, cît și de mărimea, sarcina ionului și natura legăturii metalului cu masa c. Tendința de acumulare a unor microelemente în masa cărbunoasă descrește în seria : Ge > W > Ga > Be > Nb > Mo > Se > Y > La > Zn > > Pb. Concentrațiile deosebit de ridicate de uraniu, existent în unii c. tineri, sînt atribuite reacției de reducere a ionului U^{6+} (prezent în apele de percolație și de zăcămînt) la U^{4+} în zăcămintele de c. În tabelul 7 sînt prezentate limitele de variație ale concentrațiilor componenților oxidici ale unor microcomponente minerale din c. Valorile medii și extreme ale concentrațiilor ytriului, lantanului, lantanoidelor și metalelor platinice și nobile sînt prezentate în tabelul 8.

Tabelul 8

Concentrațiile ytriului, lantanului, lantanoidelor și metalelor platinice și nobile în masa anorganică a cărbunilor

Elementul	Conținut în cenușă, ppm		
	minim	mediu	maxim
Ytriu	2,0	7,1	15,0
Lantan	4,0	18,3	32,9
Ceriu	15,9	38,7	89,6
Neodim	4,4	12,5	24,0
Yterbiu	0,2	1,1	2,4
Platină	0,03	0,07	0,1
Paladiu	0,05	0,08	0,1
Aur	0,02	0,1	0,1
Argint	0,1	0,7	5,0

Comparînd valorile concentrațiilor microelementelor existente în c. cu valorile medii în scoarța terestră, se constată că în materialul cărbunos are loc o concentrare selectivă a

acestor elemente. În tabelul 9 este prezentat gradul de îmbogățire a unor elemente minore în c. față de scoarța terestră. Se constată îmbogățiri deosebit de mari (de 100—1 600 ori)

Tabelul 9

Acumularea microelementelor în cenușile cărbunilor

Element	Concentrația în cenuși de cărbune, ppm		Concentrația medie în scoarța pământului, ppm	Factor de îmbogățire	
	maxim	mediu		maxim	mediu
Li	500	—	65	8	—
Be	1 000	300	6	170	50
B	3 000	600	3	1 000	200
Sc	400	60	5	80	12
Co	1 500	300	23	65	13
Ni	8 000	700	80	100	9
Zn	10 000	200	132	76	1,5
Ga	300	100	15	27	7
Ge	11 000	500	7	1 600	70
As	8 000	5 000	5	1 600	100
Y	800	100	28,1	28	4
Zr	5 000	—	220	23	—
Mn	500	200	2,5—15	200—33	80—13
Ag	5—10	2	0,10	100—50	20
Cd	50	5	0,15	300	33
In	2	—	0,10	20	—
Sn	500	200	40	13	5
Pt	0,7	—	0,005	140	—
Au	0,2	—	0,005	40	—
Tl	5	1	0,3—3	17—2	3—0,3
Pb	1 000	100	16	63	6
Bi	200	20	0,2	1 000	100

în beriliu, bor, nichel, germaniu, arsen, molibden, argint, cadmiu, platină și bismut. Principalele componente ale substanței organice a c. sînt elementele majore, la care se adaugă o serie de microcomponente minerale existente în cantități mari sau mai mici care sînt concentrate de 7—1 600 de ori în raport cu rocile adiacente zăcămîntului.

STRUCTURA c.

Încă de la începuturile carbochimiei au existat încercări de a exprima proprietățile c. prin prezența anumitor tipuri de substanțe care generează o anumită structură chimică și fizică a acestuia. Metoda extracției cu solvenți a diferitelor substanțe din c. nu a dat rezultate deoarece acest material nu este un amestec de substanțe cu geneză și structură diferite, ci un tot unitar. Proprietățile c. nu sînt legate de proporția dintre anumiți constituenți cu anumite proprietăți, ci de structura lor, considerată ca un tot unitar. Concepțiile moderne pun problema imaginării unor modele structurale ale masei cărbunoase, care să fie în concordanță cu însușirile fizico-chimice și tehnologice ale acestor materiale.

Structura masei organice

Pentru înțelegerea structurii masei organice a c., au fost utilizate metode moderne de cercetare: microscopia electronică, difracția radiațiilor X, spectroscopia, absorbția în infraroșu etc., metode ce au permis elaborarea unor modele structurale fizice și chimice și stabilirea structurii petrografice a c.

Modele structurale fizice

Modelele structurale fizice aplicabile în special huilelor, pot fi grupate în trei categorii: modele privind structura globular-micelară a c., modele privind structura cristalitică turbostratică, lamelară și modele legate de căldura de umectare. În categoria modelelor privind structura globular-micelară a c. intră modelele imaginate de Kreulen, Bangham, Hirst-Lahiri, ce pot fi sintetizate astfel: 1) c. reprezintă un amestec de micele (particule sferice formate dintr-un nucleu micelar și un strat de protecție, care ar corespunde bitumenului); mărimea micelelor crește odată cu mărirea gradului de carbonificare (modelul Kreulen); 2) c. este un amestec de micele de mărime egală; mărimea micelelor scade odată cu creșterea gradului de metamorfozare, ceea ce duce la turtirea lor în punctele de tangență și, implicit, la scăderea suprafeței interne libere a masei organice a c. (modelul Bangham); 3) c. este alcătuit dintr-un izogel format din micele liofobe, coloizi de protecție și mediu dispers; particulele micelelor liofobe sînt unite prin legături chimice, între coloizii de protecție există legături fizice Van der Waals, iar particulele din mediul dispers sînt libere, nelegate (modelul Hirst-Lahiri).

Modelele privind structura cristalitică turbostratică, lamelară a c., cuprind modelele lui Riley și Hirsch, ce pot fi sintetizate astfel: 1) c. sînt formați din lamele constituite din molecule plane, aromatice, policondensate, pachetele de lamele formînd, la rîndul lor, cristalite ordonate în raport cu normala comună; creșterea gradului de carbonificare duce la mărirea dimensiunilor și gradului de ordonare a lamelelor (modelul Riley); 2) în funcție de gradul de carbonificare, huilele prezintă trei tipuri de structură: „deschisă" (corespunzătoare unui conținut de 80% C, în care coexistă cristale și material amorf), „lichidă" (pentru 8% C), în care are loc orientarea unor grupuri de strate și „de antracit" (pentru 94% C), formată din lamele orientate (modelul Hirsch). Toate aceste modele fizice nu sînt însă total confirmate de studiile roentgenografice pe c. și grafit.

Structura petrografică a c.

Studiul microscopic al diferitelor tipuri de c. a arătat că aceștia prezintă o stratificație formată din benzi, lentile, șuvițe, avînd diferite aspecte, care corespund diferiților componenți petrografici ai c.; acești componenți se numesc litotipi și sînt formați din asociații de macerale. Maceralele sînt alcătuite din diferiți spori, cuticule, rășini, resturi vegetale bogate în lignină și celuloză etc., înglobate într-un liant amorf. Maceralele pot fi recunoscute după reflexie, structură etc.; denumirea lor se formează prin adăugarea sufixului „init" (de exemplu textinit, gelinit). Microlitotipii sau componenții petrografici organici reprezintă asociații tipice de grupe de macerale cu dimensiuni peste 50 μm; sufixul lor caracteristic este „it" (de exemplu clarit, vitrit). a) *Constituția petrografică a* c. *inferiori* (*lignifi* și c. *bruni*). Litotipii (constituenții macroscopici) se denumesc în funcție de structură și strălucire. De exemplu: c. mat-lemnos slab stratificat, c. fibros nestratificat, c. semilucios stratificat etc. Microlitotipii și maceralele (constituenții microscopici) prezentați în tabelul 10 se diferențiază în secțiuni lustruite prin: geneză, formă, culoare și relief. Se disting trei grupe de macerale și anume: huminit, liptinit (exinit) și inertinit. *b) Compoziția petrografică a* c. *superiori* (*huile și antraciți*). Litotipii, prezenți sub formă de benzi și șuvițe cu caractere diferite, ce pot fi văzute cu ochiul liber, sînt: vitrenul, clarenul, durenul și fuzenul, deci avînd caracteristic sufixul „en". După proprietățile petrografice (culoare, putere de reflexie, densitate, duritate etc.), maceralele (componenții microscopici elementari) sînt împărțite în grupe. Litotipii și maceralele c. superiori sînt prezentați în tabelul 11.

Modele structurale chimice

Modelele structurale chimice ale c., în general, și ale huilelor, în special, se bazează pe stabilirea unei unități structurale formată din nucleu aromatic policondensate, avînd însă și catene laterale, odată cu creșterea gradului de metamorfozare se micșorează numărul grupelor laterale și se mărește gradul de aromaticitate. Modelul „polimer aromatic" (Kasatocikin și colab.) consideră că masa huilelor este constituită dintr-un schelet format din totalitatea rețelelor plane de nucleu aromatice policondensate, legate între ele în spațiu cu ajutorul catenelor laterale de carbon polimerizat liniar. La c. tineri

Tabelul 10

Macerale întîlnite frecvent în cărbunii inferiori (lignit şi cărbuni bruni)

Grupa Huminit	Subgrupa Humotelinit	Textinit	Textoulminit	
			Euulminit	
		Ulminit	Textoulminit	
			Euulminit	
	Subgrupa Humodetrinit	Atrinit		
		Densinit	Levigelinit	Detrogelinit
				Telogelinit
				Eugelinit
			Porigelinit	
	Subgrupa Humocolinit	Gelinit		
		Corpohuminit	Flobafinit	
			Pseudoflobafinit	
Grupa Liptinit (Exinit)	Rezinit, Cutinit, Suberinit, Sporinit, Alginit, Clorofilinit, Liptodetrinit,			
Grupa Inertinit	Semifuzinit, Fuzinit, Sclerotinit, Inertodetrinit, Micrinit			

Tabelul 11

Litotipii şi maceralele cărbunilor superiori

Macroscopic	Microscopic				
Litotipi	Macerale	Grupe de macerale	Simbol	Microlitotipi	Compoziţie
Vitren Vitren (strate strălucitoare)	Telinit Colinit	Vitrinit	V	Vitrit Vitrinertit	V + I (E sub 5%)
Claren (strate semistrălucitoare)	Sporinit Cutinit Alginit Rezinit	Exinit (Liptinit)	E	Clarit Duro-olarit Claro-durit	V + E (I sub 5%) V + I + E I + V + E
Duren (strate mate)	Micrinit Sclerotinit Semifuzinit			Durit	I + E (V sub 5%)
Fuzen (strate fibroase)	Fuzinit	Inertinit	I		I

catenele laterale conţin grupe metoxil, carbonil, hidroxil. Modelul conform căruia structura macromoleculară a c. este formată din sisteme de nuclee aromatice policondensate, unite prin sisteme nearomatice, parţial ciclice, flexibile (Krevelen) explică atît creşterea treptată a conţinutului mediu de carbon aromatic pe scara de carbonificare, cît şi stagnarea valorii acestei caracteristici şi uşoara sa scădere în zona huilelor (80 — 90% C), datorită ruperii unor legături dintre lamelele aromatice (fapt ce le conferă proprietăţi caracteristice : aglutinare, plastifiere etc.). În afară de aceste modele se mai citează modelul de polimer peropirenic (Gillet), modelul toroid (Gillet), modelul de tip poliindenic cu puncte de legătură de oxigen (Stroch-Orchin) etc. Modelele chimice ale c. (în special modelele Kasatocikin şi colab. şi Krevelen) corespund în mare măsură reprezentării structurale moderne a masei organice a c., întrucît permit atît explicarea evoluţiei acestuia în cursul procesului de carbonificare, cît şi interdependenţa structură-proprietăţi chimico-tehnologice.

Structura masei anorganice

În vederea obţinerii informaţiilor necesare pentru stabilirea naturii constituenţilor minerali ai c., în afara metodei clasice de studiu prin analize chimice sînt utilizate, în ultimul timp, o serie de mijloace moderne cum ar fi difracţia radiaţiilor X, analiza termică, microscopia electronică, absorbţia în IR etc. Mineralele componente ale sterilului din c. pot fi parţial separate prin procedee cunoscute şi utilizate în mod curent pentru preparare, ca : separare în medii dense, flotaţie, separare electrostatică, magnetică, extracţie selectivă cu solvenţi, oxidarea menajată a masei organice a c. Principalele minerale asociate c. sînt prezentate în tabelul 12. Peste 95% din masa anorganică a c. este formată din specii aparţinînd marnei, caolinului, sulfaţilor, carbonaţilor şi clorurilor. În funcţie de originea lor, mineralele pot fi clasificate în două categorii : singenetice şi epigenetice. Mineralele singenetice sînt cele introduse în c. în timpul transformărilor biochimice ce au avut loc în perioada de formare a zăcămîntului, iar mineralele epigenetice sînt cele introduse în timpul procesului de maturizare a depozitului. Sulfurile, carbonaţii şi cuarţul pot avea ambele origini, în timp ce argilele sînt de origine singenetică, iar incluziunile de sare — epigenetică. Substanţele anorganice din c. se regăsesc în urma arderii sub formă de cenuşă. Aceasta nu are o compoziţie identică cu a sterilului, deoarece prin ardere se petrec o serie de reacţii, dintre care cele mai importante sînt : pierderea apei de cristalizare a mineralelor de tipul argilelor, gipsului, limonitelor etc. ; transformarea sulfurilor de fier la temperaturi de peste 570°C în dioxid de sulf şi oxizi de fier ; disocierea anhidritului ($CaSO_4$ format prin deshidratarea gipsului) în oxid de calciu şi trioxid de sulf ; descompunerea carbonaţilor în dioxid de carbon şi oxizi metalici ; volatilizarea clorurilor alcaline la temperaturi mai mari de 900°C

Tabelul 12

Mineralele asociate cărbunelui

Grupa	Specia	Formula
Marne	Mica potasică Hidromică potasică Illita Montmorillonit Bravaisit	$(K, Na, H_3O, Ca)_2(Al, Mg, Fe, Ti)_4$ $(Al, Si)_8O_{20}(OH, F)_4$
Caolin	Caolinit Levisit Metahaloisit	$Al_2(SiO_5)(OH)_4$
Sulfuri	Pirita Marcasita	FeS_2
Carbonaţi	Ancherit Calciu ancheritic Dolomit ancheritic Scherit ancheritic	$(Ca, Mg, Fe, Mn)\ CO_3$
Cloruri	Silvină Sare	KCl $NaCl$
Minerale accesorii	Cuarţ Feldspat Garant Hornblendă Gips Apatită Zircon Epidot Biotit Piroxen Proclorit Diaspor Lepidocroit Magnetit Kianit Staurolit Topaz Turmalină Hematit Peninit	SiO_2 $(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ $CaO \cdot 3FeO \cdot 4SiO_2$ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ $9CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot CaF_2$ $ZrSiO_4$ $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_3 \cdot H_2O$ $K_2O \cdot MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$ $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ $2FeO \cdot 2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ $Al_2O_3 \cdot H_2O$ $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ Fe_3O_4 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ $2FeO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ $(AlF)_2 \cdot SiO_4$ $MgAl_3 \cdot (BOH)_2 \cdot Si_4O_{10}$ Fe_2O_3 $5MgO \cdot Al_2P_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$

descompunerea humaţilor diferitelor metale cu pierderea părţii organice. Structura masei anorganice a c. este deosebit de importantă pentru comportarea c. în procesele de măcinare şi ardere. Astfel, chiar în cazul unor compoziţii chimice similare ale cenuşilor, sterilul din două sorturi de c. se poate comporta diferit în procesul de ardere, unul fiind abraziv, iar altul mai puţin abraziv. Aceasta se explică prin faptul că dioxidul de siliciu se poate găsi fie sub formă de cuarţ, care are o capacitate mare de abraziune, fie că poate intra în componenţa altor minerale puţin abrazive

CLASIFICAREA c.

Clasificarea c. reprezintă o problemă care nu a fost rezolvată definitiv pînă în prezent, datorită faptului că nu a fost posibilă găsirea unor parametri care să caracterizeze complet c. Metodele şi criteriile de clasificare actuale sînt deosebit de numeroase; elementele principale de care s-a ţinut seama în întocmirea acestor clasificări sînt materialul genetic, însuşirile fizico chimice şi caracteristicile petrografice şi paleobotanice.

Clasificări genetice ale c.

După vîrsta geologică: c. formaţi în Cuaternar, c. formaţi în Terţiar, c. formaţi în Secundar, c. formaţi în Primar. După natura materialului genetic: c. humici, c. sapropelici, c. liptobiolitici.

Clasificări bazate pe aspectul micro- şi macroscopic: c. lamelari strălucitori; c. lamelari maţi; c. cannel; c. boghead.

Clasificări industriale: c. utilizabili chimico-tehnologic: de extracţie (c. bruni pămîntoşi şi bogheaduri, stratificaţi) şi de distilare (sapropeliţi, liptobioliţi, huile bogate în cutină); c. utilizabili în metalurgie: de cocs (huile) şi de furnal (unele huile slabe); c. utilizabili energetic: care se ard direct, care se brichetează.

Clasificări bazate pe proprietăţile fizico-chimice şi pe comportarea la încălzire şi ardere: clasa A (A_1-antracit; A_2-semiantracit); clasa B (B_1 — huilă antracitoasă-slabă, B_2 — huilă semibituminoasă; B_3 — c. bituminos); clasa C (C — c. cannel); clasa D (D_1 — semihuilă (c. brun), D_2 — lignit). În afara acestora mai există încă o serie de alte clasificări bazate pe proprietăţile fizico-chimice ale c., pe aspectul şi calitatea cocsului, pe acţiunile agenţilor chimici asupra c. În prezent în ţările producătoare de c. sînt în vigoare diverse clasificări naţionale, care prezintă însă o mare neuniformitate în ceea ce priveşte nomenclatura c. cu însuşiri fizico chimice similare: ca atare, denumirea unui c. în ţara producătoare nu poate da totdeauna lămuriri în ceea ce priveşte caracteristicile sale. A fost absolut necesar ca, cel puţin în scopuri comerciale, să se creeze o nomenclatură unitară, internaţională pentru diferitele tipuri de c.

Clasificarea internaţională pentru huile şi antraciţi. Organizaţia internaţională de standardizare (ISO) a adoptat în 1956 un sistem internaţional de clasificare pentru huile şi antraciţi, care cuprinde 62 de tipuri de c., clasificare care a fost adoptată şi de R. S. România, în 1961. Fiecare tip de huilă sau antracit are un număr de cod compus din trei cifre, prima cifră reprezentînd clasa, a doua grupa şi a treia subgrupa din care face parte c. Împărţirea pe clase s-a făcut în funcţie de gradul de carbonificare, folosind drept criterii conţinutul de materii volatile şi puterea calorică. Clasele se împart în grupe după valoarea indicelui de umflare liberă şi a indicelui Roga, iar grupele se divid în subgrupe în funcţie de capacitatea de cocsificare exprimată prin indicele dilatometric Audibert-Arnue şi prin indicele de cocsificare Gray-King. Legat de utilizarea huilelor în industria cocsochimică, s-au stabilit şapte grupe comerciale, care au următoarele semnificaţii: grupa comercială I: antraciţi; grupa comercială II: huile antracitoase slabe; grupa comercială III: huile de forjă şi huile necocsificabile şi neaglutinante; grupa comercială IV: huile mediu aglutinante; grupa comercială V (cu subgrupele V_A($V^{mc} = 14 - 20\%$) V_B($V^{mc} = 20 - 28\%$), V_C(V^{mc} 28%), V_D(V^{mc} 28%, dar mai puţin cocsificabile decît V_C): huile cu mare capacitate de aglutinare; grupa comercială VI: huile de gaz slab sau mediu cocsificabile, pulverulente sau slab umflate, huile de gaz degradate; grupa comercială VII: huile de gaz şi huile flambante care generează un rezidiu de cocsificare pulverulent sau slab aglomerat.

Clasificarea c. din R. S. România. Clasificarea c. din R. S. România (tabelul 13), introdusă prin STAS 3632—1932, a fost stabilită ţinînd seama de gradul de carbonificare, de umiditatea higroscopică, de cantitatea de materii volatile, de puterea calorică, de cantitatea de acizi humici, de compoziţia elementară şi de aspectul macroscopic.

Un aport deosebit, în rezolvarea problemelor dificile pe care le implică întocmirea unei clasificări a c. româneşti, l-a adus prof. I. Ilum. Acesta a arătat că este indispensabilă utilizarea reacţiei acizilor humici pentru clasificarea generală a c. româneşti, pe baza cărora delimitează clasa c. bruni de clasa huilelor. Lucrările sale au pus în evidenţă şi neconcordanţele

Tabelul 13

Clasificarea cărbunilor din R. S. România

Clasa	Simbol	Grupa	Simbol
1. Turba	T	—	—
2. Cărbune brun		2.1. Cărbune brun pămîntos . . .	BP
		2.2. Cărbune brun lemnos	BL
		2.3. Cărbune brun mat	BM
		2.4. Cărbune brun cu luciu smolos	BS
3. Cărbune brun huilos	BH	—	—
4. Huilă	H	4.1. Huilă cu flacără lungă	HL
		4.2. Huilă de gaz	HG
		4.3. Huilă grasă	HGr
		4.4. Huilă pentru cocs	HC
		4.5. Huilă slabă degresată	HS
		4.6. Huilă antracitoasă	HA
5. Antracit	A	—	—

existente între vîrsta geologică şi maturitatea chimică a unor zăcăminte de c. din ţară (bazinul Văii Jiului - Oligocen conţine în majoritate huile, iar zăcămîntul Codlea-Liasic este format din punct de vedere chimic din c. bruni). I. Blum şi colab. au stabilit posibilităţi de clasificare a c. în funcţie de comportarea acestora la semicarbonizare şi prin analizarea extractelor obţinute după pretratarea termică în mediu inert.

PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE c.

Proprietăţile fizice ale c. depind atît de materialul genetic iniţial, cît şi de condiţiile de formare. Acestea pot fi împărţite în mai multe categorii : proprietăţi mecanice, proprietăţi optice, proprietăţi electrice şi magnetice, proprietăţi termice etc.

Proprietăţi mecanice. Cele mai importante proprietăţi mecanice ale c. sînt : masa specifică (densitatea), proprietăţile de curgere, plasticitatea, elasticitatea, friabilitatea, duritatea, măcinabilitatea, spărtura, textura şi structura mecanică. (a) *Masa specifică* (densitatea)(kg/m³) a c. înregistrează o scădere lentă, de la 1 520 kg/m³ (turba cu 50 % C) pînă la 1 270 kg/m³ (huilă cu 86 % C), pentru ca apoi să se înregistreze o creştere bruscă, ajungînd la valori de 1 800 kg/m³ (antracit cu 97 % C) şi 2 250 kg/m³ (grafit). Densitatea c. este mai mare decît densitatea substanţei organice cărbunoase propriu-zise, datorită faptului că în c. este înglobat şi steril, care are densităţi mult mai mari, variind funcţie de componenţi între 2 500 kg/m³ (argile) şi 5 000 kg/m³ (pirită). Ca urmare, fiecare procent de substanţă minerală măreşte densitatea c. cu 0,01 %. Densitatea depinde de compoziţia carbopetrografică, cea mai mare masă specifică avînd-o fuzitul. Densitatea c.humici (peste 1 200 kg/m³) este mai mare decît a celor sapropelici (1 000 — 1 100 kg/m³). Valorile densităţii depind de mediul în care s-a făcut determinarea (metanol, *n*-hexan, benzen, apă), valorile cele mai exacte obţinîndu-se în cazul determinărilor efectuate în heliu, deoarece atomii acestuia sînt foarte mici şi pot pătrunde rapid în porii c.

b) *Proprietăţile de curgere* a c.sînt determinate de următorii factori : mărimea particulelor, masa specifică în vrac a materialului, unghiul de taluz natural, coeficienţii de frecare internă şi externă, forţele de adeziune şi coeziune. Dintre aceştia cei mai importanţi sînt primii doi. *Mărimea particulelor* (*d*) este determinată de dimensiunile paralelipipedului circumscris acestora. Compoziţia granulometrică a materialului se determină prin cernere şi se exprimă prin diagrame granulometrice. Dacă raportul dintre mărimile granulelor celei mai mari şi celei mai mici este sub 2,5, materialul se consideră sortat, iar dacă este peste 2,5 materialul este amestecat. Granulaţia caracteristică d' a unui material amestecat este $d' = 0{,}8\ d_{max}$ (mm) în care d_{max} este dimensiunea maximă a granulei celei mai mari a materialului. Formula este valabilă şi în cazul în care masa fracţiei materialului cu dimensiunea cuprinsă între $0{,}8\ d_{max}$ şi d_{max} reprezintă sub 10 % din masa totală a materialului. Dacă masa fracţiei materialului cu dimensiunea cuprinsă între $0{,}8\ d_{max}$ şi d_{max} reprezintă peste 10 % din masa totală, atunci granulaţia caracteristică a materialului amestecat este $d' = d_{max}$. Granulaţia caracterisică a materialului sortat este dată de expresia : $d' = \frac{d_{max} + d_{min}}{2}$ (mm) în care d_{max} şi d_{min} reprezintă dimensiunile maxime ale granulei celei mai mari, respectiv celei mai mici. În funcţie de granulaţia caracteristică, c. se clasifică în : bulgări $d' > 160$; bucăţi mijlocii $60 < d' < 160$; mărunţi $10 < d' < 60$; grăunţi $0{,}5 < d' < 10$;praf $d' < 0{,}5$.

Masa specifică în vrac, γ_v, reprezintă raportul dintre masa materialului vărsat liber şi volumul ocupat de el. Aceasta are o valoare mult mai mică decît masa specifică, datorită spaţiilor dintre granule, porozităţii şi fisuraţiei ridicate a c. (în general, 800—1 200 kg/m³). Densitatea în vrac depinde de granulaţia, umiditatea, conţinutul de steril, vîrsta şi gradul de tasare a c.. *Unghiul taluzului natural*, ρ, reprezintă unghiul dintre generatoarea conului de material vărsat, care se depune liber pe o suprafaţă plană orizontală, şi această suprafaţă. Valoarea acestuia depinde de tipul, granulaţia, umiditatea şi conţinutul de steril al c.. Pentru toate fracţiile granulometrice, unghiul taluzului natural creşte cu creşterea umidităţii, la început lent, apoi brusc ; pentru fracţiile granulometrice mici, unghiul taluzului natural este mai mare decît pentru fracţiile granulometrice mari. Unghiul taluzului natural al c. are în general valori cuprinse între 30° (pentru o umiditate de cca 12 %) şi 55° (corespunzător unei umidităţi de cca 40 %).

c) *Plasticitatea-elasticitatea* c. este o proprietate care interesează în special pentru procesul tehnologic de brichetare fără liant. C. tineri (turbele şi c. bruni-pămîntoşi) au însuşiri plastice pentru ca apoi, pe măsura creşterii gradului de carbonificare, să devină elastici. La c. bruni metamorfozaţi şi la huile nu se pot realiza deformări plastice decît în condiţii speciale. Proprietatea de plasticitate-elasticitate a c. depinde de o serie de factori : conţinutul de acizi humici liberi, conţinutul de apă, conţinutul de steril şi compoziţia sa, compoziţia carbo-petrografică a masei organice (prezenţa gelivitului).

d) *Duritatea* c. prezintă două aspecte : duritatea mineralogică şi duritatea abrazivă. Duritatea abrazivă se referă la componenţii petrografici organici şi condiţionează reliefuul suprafeţe-

lor lustruite. Aceasta scade în seria fuzit, durit, clarit, vitrit. Duritatea mineralogică este determinată de gradul de carbonificare şi de substanţele minerale. Duritatea mineralogică creşte odată cu creşterea gradului de carbonificare, turba fiind lipsită de duritate, lignitul având în scara Mohs duritatea 1, iar antracitul 3.

c) *Măcinabilitatea* (*capacitatea de măcinare*) c. este proprietatea care ar trebui să exprime capacitatea combustibilului de a-şi mări suprafaţa prin măcinare. Deoarece în cursul procesului de măcinare intervin nu numai proprietăţile materialului, ci şi modul de măcinare şi tipul maşinii de măcinat, nu se poate stabili valoarea absolută a capacităţii de măcinare, ci se foloseşte aşa-numitul coeficient de măcinabilitate, care arată de cîte ori c. ales se macină mai bine sau mai rău decît un c. etalon. Măcinabilitatea este dependentă de o serie de factori: duritatea materialului, dimensiunea granulelor, adeziunea, conţinutul de umiditate şi de steril al c. şi gradul de carbonificare. Măcinabilitatea c. depinde atît de compoziţia masei organice (componenţii lemnoşi, cunoscuţi sub numele de xilită, sînt elastici şi creează dificultăţi la măcinare), cît şi de compoziţia sterilului (pirita este deosebit de dură). De asemenea, creşterea conţinutului de umiditate conduce la scăderea capacităţii de măcinare a c. Coeficientul de măcinabilitate se exprimă fie sub forma raportului dintre diferenţa între dimensiunea medie a granulelor înainte şi după încercare şi dimensiunea medie a granulelor înainte de încercare ($M = D - d/D$), fie sub forma raportului dintre consumul de energie corespunzător măcinării combustibilului etalon la o anumită fineţe şi cel corespunzător măcinării c. analizat. Valoarea maximă a măcinabilităţii c. se înregistrează corespunzător unui conţinut de cca 85 % C (la huile cocsificabile).

f) *Friabilitatea* c. depinde de tipul c., de compoziţia petrografică şi de gradul de carbonificare, respectiv de conţinutul de materii volatile. C. sapropelici sînt mai puţin friabili decît cei humici. Friabilitatea scade în seria fuzit, vitrit, clarit, durit. În funcţie de gradul de carbonificare friabilitatea maximă se întîlneşte la huilele de cocs (cca 25 % substanţe volatile), crescînd apoi atît în zona huilelor cu flacără lungă, cît şi la antraciţi.

g) *Spărtura* depinde de tipul de c. Astfel, ligniţii se sparg în plăci paralele cu stratificaţia, c. bruni au spărtură pămîntoasă, fibroasă şi uneori concoidală, iar huilele şi antracitul au spărtura colţuroasă, aşchioasă şi uneori concoidală (la huilele grase). C. sapropelici şi liptobiolitici au spărtura concoidală.

h) *Textura* c. poate fi masivă sau stratificată. Textura masivă, caracteristică, în general, c. sapropelici, poate fi amorfă, pămîntoasă sau granuloasă, iar cea stratificată, specifică c. humic, poate fi fin stratificată sau cu strate groase.

i) *Structura mecanică* (*macroscopică*) a c. poate fi lemnoasă (caracteristică ligniţilor), fibroasă (c. bogaţi în fuzit), foioasă (liptobioliţi) sau zonală în benzi (c. humici cu repartiţie neuniformă a componentelor petrografice). În afara stratelor intermediare de substanţă minerală, în interiorul stratului de c. pot fi prezente incluziuni sub formă de concreţiuni rotunjite sau bucăţi colţuroase.

Proprietăţi optice

Principalele proprietăţi optice ale c. sînt: culoarea, luciul, urma, reflectanţa, indicele de refracţie, coeficientul specific de extincţie.

a) *Culoarea* c. variază de la galben-brun pînă la negru cu reflexe albastru-oţel. Culoarea c. sapropelici este, în general, brună, iar cea a c. humici se închide cu creşterea gradului de metamorfozare: brun-gălbuie la turbe, brun-cenuşie la ligniţi, brună-neagră la c. bruni, neagră la huile şi neagră-cenuşie cu reflexe metalice la antraciţi. Culoarea brună se datoreşte substanţelor humice. Odată cu reducerea ponderii acestor substanţe (absenţa acizilor humici şi prezenţa numai a huminelor) în huile dispare coloraţia brună, transformîndu-se în neagră.

b) *Luciul* c. depinde de compoziţia petrografică, de gradul de carbonificare şi de cantitatea de steril. Vitritul are luciul strălucitor, claritul — luciu gras, fuzitul — luciu mătăsos, iar duritul este complet mat. Luciul c. creşte odată cu creşterea gradului de carbonificare; ligniţii şi majoritatea c. bruni sînt maţi, huilele, cu excepţia celor bogate în volatile, au luciu pronunţat, iar antraciţii au luciul cel mai puternic.

c) *Urma*, obţinută prin frecarea c. pe o bucată de porţelan alb, poros, poate avea o culoare de la brun deschis pînă la negru, culoarea închizîndu-se odată cu creşterea gradului de carbonificare. Urma serveşte pentru recunoaşterea rapidă a diferitelor tipuri de c.; aceasta nu constituie însă un criteriu satisfăcător pentru separarea c. bruni bătrîni de huile.

d) *Reflectanţa, indicele de refracţie şi coeficientul specific de extincţie* caracterizează c. din punctul de vedere al comportării sale la incidenţa cu radiaţii de diferite lungimi de undă: infraroşu, vizibil, ultraviolet, radiaţii X. Metodele moderne de cercetare a structurii c. se bazează tocmai pe proprietăţile optice ale acestora. Microscopia utilizează diferenţa dintre proprietăţile de reflexie şi refracţie ale luminii în diferitele componente petrografice în vederea identificării acestora, în timp ce spectroscopia în ultraviolet, vizibil şi infraroşu se bazează pe proprietăţile de absorbţie a luminii. Există o corelaţie directă între reflectanţa vitrinitului şi gradul de carbonificare. *Absorbţia în ultraviolet şi vizibil* furnizează informaţii referitoare la cromaticitate şi la dimensiunea medie a sistemelor aromatice ale masei organice, iar absorbţia în infraroşu indică prezenţa grupelor caracteristice OH, (C=C) aromatic, CH aromatic, CH alifatic, raport Har/Hal, Lucrările lui Krevelen au arătat că între culoarea c. şi mărimea structurilor aromatice există o strînsă dependenţă. Structura medie a suprafeţelor aromatice din c. poate fi explicată mai curînd pe baza comparaţiei diferitelor forme de legături ale carbonului aromatic, decît pe baza aromaticităţii. Mai ales raportul dintre carbonul aromatic nelegat de hidrogen şi carbonul din grupele CH aromatice (C_{ar}/C_{CHar}) este important în acest sens. Se poate presupune că intensitatea absorbţiei este determinată, în primul rînd, de felul şi mărimea structurilor de polimeri aromatici, astfel încît la o structură mai complicată, intensitatea de absorbţie ia valori mai mici. Pentru c. româneşti lucrările efectuate de F. Barca şi A. Meghea arată că: pentru toate lungimile de undă, absorbţia de fond este direct proporţională cu gradul de carbonificare, cu excepţia ligniţilor de Rovinari pentru lungimi de undă sub 800 nm; în general, absorbţia de fond este de peste 45 % pentru huile de cocs şi 25—45 % pentru huile în stadii inferioare de carbonificare (huile de gaz, flambate şi c. bruni) la lungimi de undă peste 500 nm; în zona 700—900 nm absorbţia este maximă pentru toate stadiile de carbonificare; la lungimi de undă de peste 750 nm există o perfectă corelare între stadiul de carbonificare şi absorbţie, atît pentru huile, cît şi pentru c. bruni; absorbţia se situează sub 55—65 % pentru huilele clasice de cocs liasice, între 48—52 % pentru huilele flambate şi de gaz şi între 40—45 % pentru c. bruni; stadiul de huilă clasică de cocs se caracterizează printr-un maxim de absorbţie de 675 nm, maxim ce nu apare în celelalte stadii; stadiul de c. brun pămîntos şi lignit dă perturbaţii în ceea ce priveşte absorbţia în zonele 250 şi 750 nm, probabil datorită structurii de gel şi a acizilor humici liberi puternic absorbanţi; absorbţia în ultraviolet şi vizibil caracterizează mai bine rangul c., deoarece abordează o probă medie de c. cu toţi componenţii de rangul lor de carbonificare şi o scară largă de lungimi de undă, în special, pe acelea în care c. are maxime de absorbţie; studiul rangului pe baza reflectanţei vitriniţilor la lungimi de undă de 546 nm este aplicabil pe huile, dar nu poate fi extins la treptele inferioare de carbonificare, datorită perturbaţiilor ce se produc în acest caz. Absorbţia în ultraviolet şi vizibil dă deci indicaţii asupra rangului c., putînd fi considerată o măsură pentru aceasta. Spectrele în ultraviolet şi vizibil ale c. evidenţiază faptul că faza plastică are structură similară cu c., arătînd că transformarea fazei plastice în procesul de pirogenare depinde de natura c. din care provine. Ea pune în discuţie structura sapropelitelor şi liptobiolitelor din c. în legătură cu caracterul aromatic policondensat posibil al unor participanţi la alcătui-

rea acestor materiale. *Absorbția în infraroșu* indică corelațiile dintre anumite grupări de atomi ce caracterizează molecula și benzile corespunzătoare în spectrul în infraroșu. Spectrul de absorbție în infraroșu al c. este similar cu cel al substanțelor organice; lucrările apărute în acest domeniu semnalează obținerea de frecvențe caracteristice pentru structura materialelor cărbunoase în zona 3,3—13,3 μm, respectiv 3 300—750 cm^{-1}. Lucrări mai recente (R. S. România și R. D. Germană) studiază și zona 14,28—25,00 μm (700—400 cm^{-1}), semnalînd faptul că sterilul din c. poate da frecvențe caracteristice în această zonă. O sinteză a datelor existente în literatura de specialitate, în legătură cu atribuirea frecvențelor din spectrul de absorbție în infraroșu principalelor legături chimice din masa organică a c. (după H. H. Lowry), completată cu lucrările autorilor români (I. Blum, I. Nistor, V. Părăușanu, F. Barca) este prezentată în tabelul 14.

Tabelul 14

Frecvențele în infraroșu ale principalelor legături chimice din masa organică a cărbunilor

Frecvența cm^{-1}	Lungimea de undă μm	Tipul de legătură
3 300	3,00	OH (fenolic sau hidroperoxid)-extensie
		NH — extensie
3 030	3,30	CH aromatic — extensie
2 978	3,36	CH_3 — extensie
2 925 și 2 860	3,42 și 3,50	CH_3; CH_2; CH extensie
1 700	5,90	C=O — extensie
1 600	6,25	C=C aromatic — extensie
1 600	6,25	C=O; HO—
1 500	6,65	C=C aromatic — extensie
1 450	6,90	CH_3 asimetric; CH_2 asimetric deformație
		C=C aromatic — extensie
1 380	7,25	CH_3 asimetric — deformație
		C—O fenolic
		OH — deformație
1 300—1 000	7,70—10,00	C aromatic —O—C aromatic extensie
		C—O—(alcool) — extensie
		C aromatic —O—C alifatic extensie
		C alifatic O—C alifatic
900—700	11,1—14,3	benzi aromatice
860	11,10	HCC — aromatic
820	11,60	HCC — aromatic
750	12,20	HCC — aromatic
873	11,50	
816	12,50	HCC — aromatic
751	13,30	
893	11,20	
820	12,20	HCC — aromatic
758	13,20	

Din tabel rezultă o strînsă legătură între posibilitățile de interpretare a frecvențelor caracteristice și a celor specifice altor substanțe organice, ceea ce este normal, datorită faptului că aceste materiale sînt substanțe organice complexe. Frecvențele caracteristice legăturilor aromatice a c. sînt 3,30 μm (3 030 cm^{-1}), 6,65 μm (1 500 cm^{-1}), 6,90 μm (1 450 cm^{-1}), zona 11,1—14,3 μm (900—700 cm^{-1}). Dintre acestea cea mai mult discutată în literatura de specialitate este aceea de la 6,25 μm (1 600 cm^{-1}). Intensitatea acestei benzi s-ar putea datora în întregime legăturilor carbon-carbon aromatic și unor alte grupe funcționale. Foarte multe argumente justifică rolul important al legăturilor aromatice carbon-carbon. Nu pot fi ignorate însă și alte lucrări care arată că această frecvență se datorește și grupei C=O, după cum nu trebuie neglijată nici influența legăturilor chimice din substanța anorganică din c. (steril), care generează și ea frecvențe în această zonă. Existența unui număr mare de grupări C=O în c. bruni face ca intensitatea acestei benzi să nu fie caracteristică pentru gradul de carbonificare. Frecvența 6,65 μm (1 500 cm^{-1}) caracteristică legăturilor C—C din inelele benzenice este mai evidentă la c. inferiori. La frecvența 6,90 μm (1 450 cm^{-1}) cea mai mare contribuție revine legăturilor C=C aromatice, apoi grupelor CH_3, grupelor CH cu legături puternice de hidrogen și, în parte, grupelor CH_2. În regiunea 11,10 — 14,30 μm (900—700 cm^{-1}) apar unele frecvențe în spectrul huilelor. Ele se datoresc, în special, vibrațiilor de balansare HCC aromatice din benzen și din sistemele aromatice policondensate, fără a exclude și contribuția legăturilor HCC alifatice și a vibrațiilor de deformare a legăturilor C=C—C. Cu intensitate destul de mică apare, în general, frecvența 3,30 μm(3 030 cm^{-1}) caracteristică existenței legăturii carbon-hidrogen aromatic datorită substituției puternice a inelelor aromatice din c. În afara celor menționate, în spectrul de absorbție în infraroșu al c. apar o serie de frecvențe care au fost atribuite —OH, C=O (extensie) Car—O—Car (extensie) etc. Astfel, banda de 3,00 μm (3 300cm^{-1}) corespunde grupelor OH (în general fenolic) din masa organică a c. La aceasta pot avea o oarecare contribuție și grupele cu legături de hidrogen NH. Frecvența 5,90 μm (1 700 cm^{-1}) poate fi atribuită grupei C=O din structura aromatică. Deși obișnuit se consideră c. o macromoleculă organică, nu trebuie să se ignoreze masa anorganică a acestuia, care se află în strînsă legătură cu masa organică. Problema sterilului din c., a masei anorganice, este de o deosebită importanță, deoarece aceasta influențează rezultatele obținute în studiul elementelor structurale, în diversele metode de cercetare. Este stabilit faptul că foarte mulți dintre compușii anorganici ce se găsesc în mod curent în c. dau frecvențe caracteristice în spectrele de absorbție în infraroșu. Lucrările lui R. A. Friedel, M. G. Pelipetz, J. A. Quissner remarcă apariția unor frecvențe în spectrul de absorbție al c. la 9,67, 10, 10,7 și 11,0 μm (respectiv 1 034, 1 000, 1 034 și 909 cm^{-1}), pe care le atribuie componenților minerali și, în special, caolinitului. Aspecte similare rezultă și din lucrările lui E. Preu, I. Blum, V. Părăușanu, F. Barca, I. Nistor. Studiile spectrelor de absorbție în infraroșu ale unor huile românești în zona 14,28—25 μm (700—400 cm^{-1}), pun în evidență influența sterilului prin frecvențele caracteristice de la 18,45 μm (542 cm^{-1}), 21,05 μm (475 cm^{-1}) și 21,99 μm (435 cm^{-1}). Lucrări românești recente (F. Barca, A. Meghea) dau posibilitatea determinărilor cantitative a cuarțului liber și caolinitului din c. prin spectroscopie de absorbție în infraroșu, corelînd rezultatele obținute cu abrazivitatea c. Una din principalele probleme din studiul structurii c. o constituie cunoașterea modificărilor structurale ce au loc în procesul de carbonificare, cunoașterea diferențierilor existente între diversele tipuri de c. Studiile de specialitate arată o trecere aproape continuă în spectre de la c. bruni la antraciți, deci evidențiază caracterul de succesiune metamorfică a procesului de carbonificare. Micile diferențieri existente în spectrele de absorbție în infraroșu între huile și antraciți se atribuie suprapunerii frecvențelor similare existente într-o mare varietate, în diferitele unități structurale ale c. S-a observat că în spectrele c. tineri, cu un conținut ridicat de oxigen, zonele referitoare la grupele conținînd oxigen nu diferă în ceea ce privește intensitatea. În regimile caracteristice huilelor descreșterea conținutului total de oxigen determină o descreștere sensibilă în benzile de absorbție ale grupelor funcționale corespunzătoare. Astfel, intensitatea frecvenței 3,00 μm (3 300 cm^{-1}) caracteristică grupării OH descrește odată cu creșterea gradului de carbonificare și devine extrem de slabă la c. cu peste 89% C. Frecvența caracteristică extensiei legăturii CH aromatice crește odată cu creșterea gradului de carbonificare,

în timp ce pentru CH alifatic se observă o descreştere în intensitate, mai lentă la început şi rapidă pentru huile cu peste 89% C. Frecvenţa cunoscută şi mai mult studiată în spectrul c. de la 6,25 μm (1 600 cm^{-1}), atribuită, în general extensiei legăturii CH=CH aromatic, variază puţin cu gradul de carbonificare şi se poate presupune că şi concentrarea grupelor care contribuie la această absorbţie se modifică puţin, constituind scheletul macromoleculei c. Banda existentă la 6,65 μm (1 500 cm^{-1}) apare, în general, în c. tineri, intensitatea ei scăzînd aproape complet cu avansarea procesului de carbonificare. Creşterea gradului de carbonificare deplasează banda respectivă, iar substituirea inelului îi slăbeşte intensitatea, fapt care justifică existenţa ei în c. tineri, unde se pot găsi inele benzenice mai puţin substituite. De asemenea, tot în cazul c. bruni apare şi frecvenţa 5,90 μm (1 700 cm^{-1}), atribuită grupei C=O din structura aromatică. La huile, această bandă ar putea fi interpretată ca rezultatul unei uşoare oxidări în timpul prelucrării probei. Absorbţia largă existentă între 7,70—10,00 μm (1 300 şi 1 000 cm^{-1}) descreşte, de asemenea, în intensitate, cu creşterea gradului de carbonificare. Rămîne însă o absorbţie remarcabilă, datorită, aparent, eterilor aromatici. Frecvenţele ce se obţin între 11,10—14,30 μm (900—700 cm^{-1}) atribuite legăturilor aromatice sînt supuse şi ele la anumite variaţii de poziţie şi intensitate cu creşterea gradului de carbonificare. Dacă se consideră că aceste benzi sînt produse numai de mişcările de balansare a legăturii HCC aromatic, deplasările şi variaţiile în intensitate menţionate pot fi interpretate în legătură cu gradul de substituire mai mare a grupelor aromatice din c., cu 78% carbon şi care descreşte cu creşterea gradului de carbonificare. Apropierile existente între c. cu 90 sau 93% carbon rezultă din inexistenţa unor modificări substanţiale în ce priveşte substituirea. Un conţinut de peste 94% carbon presupune existenţa unor inele aromatice condensate. În timpul studiului raportului dintre coeficienţii de extincţie ai frecvenţelor caracteristice C—H aromatice şi a celor alifatice, cu ajutorul substanţelor etalon, s-a observat (Brown) că raportul dintre hidrogenul aromatic şi cel alifatic din c. se măreşte cu creşterea gradului de carbonificare. Banda de la 3,30 μm (3 030 cm^{-1}) a fost luată ca etalon de măsură pentru conţinutul de hidrogen aromatic, în timp ce aceea de 3,45 μm (2 920 cm^{-1}) a fost folosită, în mod similar, pentru hidrogenul alifatic. S-a observat, pe o gamă mare de c. în diverse stadii de carbonificare, că intensitatea absorbţiei datorită extensiei legăturii CH alifatic este sensibil mai mare decît aceea a extensiei CH aromatic. S-a mai încercat şi o serie întreagă de posibilităţi de calcul ale hidrogenului aromatic şi alifatic din c. pe baza spectrelor lor de absorbţie în infraroşu, posibilităţi care să conducă la determinarea prin calcul a gradului de aromatizare. Un alt aspect, care variază cu gradul de carbonificare în cazul studiului c. cu ajutorul spectrelor de absorbţie în infraroşu, îl constituie absorbţia de fond. S-a constatat că există o absorbţie de fond mai mică la c. cu 90% C, dar care creşte simţitor chiar şi la 91%. Rezultă că modificările structurale ce au loc în procesul de carbonificare prezintă o infinitate de structuri net deosebite, cu însuşiri fizico-chimice şi consecinţe tehnologice variabile, structuri care dau spectre de absorbţie în infraroşu specific diferenţiate, atît prin intensitatea şi poziţia unor benzi cît şi prin absorbţia de fond caracteristică. Studiile de specialitate prezintă o serie de aspecte privind influenţa componenţilor petrografici asupra frecvenţelor obţinute în spectrele de absorbţie în infraroşu ale c. Frecvenţele 6,25 μm (1 600 cm^{-1}) şi 6,90 μm (1 450 cm^{-1}) apar cu intensităţi variabile în componenţii petrografici în diverse stadii de carbonificare. În cazul exinitelor la un grad de carbonificare mai puţin avansat, intensitatea frecvenţei 6,25 μm (1 600 cm^{-1}) este mai mare decît a celei de 6,90 μm (1 450 cm^{-1}). Creşterea gradului de carbonificare egalează intensitatea celor două frecvenţe (la 80% C). La micrinit, în cazul unui grad de carbonificare mai puţin avansat, frecvenţa 6,25 μm (1 600 cm^{-1}) este mult mai intensă decît cea de 6,90 μm (1 450 cm^{-1}). Diferenţa de intensitate creşte cu creşterea gradului de carbonificare fără a se putea observa intensităţi egale pentru cele două benzi. La vitrinit, indiferent de gradul de carbonificare, cele două benzi au aproximativ aceeaşi intensitate. Diferenţieri prezintă spectrele diverşilor componenţi petrografici ai c. şi în ceea ce priveşte absorbţia de fond. Se observă însă că exinitele prezintă cea mai mică absorbţie de fond. Absorbţia de fond este, în acest caz, aproape independentă de gradul de carbonificare şi în mod evident mai mică decît în cazul micrinitului. Dacă se presupune că absorbţia nespecifică de fond rezultă din absorbţia electronică, observaţiile anterioare arată că micrinitul conţine sisteme aromatice condensate mai mari decît vitrinitul (pînă la 90% C), posedă sisteme mai mari decît cele ale exinitului. Alte cercetări au arătat că spectrul unui vitrinit diferă cu puţin de acela al unui c. lucios. Duritul se caracterizează printr-o fisură distinctă în apropiere de 5,90 μm (1 700 cm^{-1}), spectre care sînt aproape comparabile cu cele ale vitrinitului. Spectrul unui fuzit are o absorbţie largă, puternică la 2,94 μm (3 400 cm^{-1}). S-a mai observat, în cazul fuzitului, o absorbţie în apropiere de 5,90 μm (1 700 cm^{-1}) în afară de absorbţia puternică la 6,25 μm (1 600 cm^{-1}). Banda puternică, largă, de la 6,17 μm (1 620 cm^{-1}) este mai slabă la exinit decît la vitrinit şi aproape de 6,90 μm (1 440 cm^{-1}) apare un triplet considerabil mai puternic în exinit decît în vitrinit. Exinitul prezintă două benzi evidente la 11,49 μm (870 cm^{-1}) şi 13,79 μm (725 cm^{-1}), în timp ce benzile largi ale vitrinitului au fost constatate la 11,49, 13,51 şi 13,79 μm (870, 740 şi 725 cm^{-1}). O comparaţie între spectrele în infraroşu ale unui exinit şi ale unui vitrinit, separate dintr-un durit, a arătat că fracţiunea de exinit are mai puţine legături carbon-hidrogen aromatice şi mai puţine legături carbon-carbon aromatice decît vitrinitul. Fracţiunea de micrinit posedă, de asemenea, în comparaţie cu vitrinitul, mai puţine legături carbon-hidrogen aromatice şi alifatice, dar mai multe legături carbon-carbon aromatice. Rezultă că diferenţierile structurale existente între diverşi componenţi petrografici se manifestă şi în spectrele lor de absorbţie în infraroşu, atît prin intensitatea şi poziţia anumitor frecvenţe caracteristice, cît, mai ales, prin absorbţia de fond specifică oricărui component.

Proprietăţi electrice şi magnetice. Principalele proprietăţi electrice ale c. sînt rezistivitatea electrică şi constanta dielectrică, iar dintre proprietăţile magnetice cea mai importantă este susceptibilitatea magnetică.

a) *Rezistivitatea electrică*, ρ(Ωm), scade pe măsura creşterii gradului de carbonificare, fiind $10^9—10^{11}$ Ωcm, ca atingă un maxim la limita de trecere spre huile, (10^{12}Ωcm), pentru ca apoi să scadă continuu. Scăderea este deosebit de pronunţată la trecerea de la huile slabe la antraciţi. Rezistivitatea electrică scade la creşterea presiunii şi creşte proporţional cu conţinutul de steril al c. Rezistivitatea diferită a c. faţă de rocile înconjurătoare face posibilă separarea stratelor de c. prin carotaj electric.

b) *Constanta dielectrică*, ε, are pentru conductorii nepolari valoarea $\varepsilon = n^2$, în care n este indicele de refracţie. La c. $\varepsilon > n$, diferenţa dintre ε şi n^2 crescînd odată cu creşterea gradului de metamorfozare. Valoarea minimă a constantei dielectrice se înregistrează pentru huile cu 87% C, crescînd apoi la ambele sensuri atît către c. bruni, cît şi către antraciţi. Valoarea constantei dielectrice pentru c. este de cca 4.

(c) *Susceptibilitatea magnetică*, χ (u.e.m. CGS), pentru c. are valori diferite în funcţie de direcţia cîmpului, deoarece c. prezintă o pronunţată anizotropie, fiind de ordinul $10^{-6}—10^{-4}$ u.e.m. CGS; susceptibilitatea diamagnetică creşte odată cu gradul de carbonificare, datorită creşterii aromatizării.

Proprietăţi termice. Cele mai importante proprietăţi termice ale c. sînt: căldura specifică, conductivitatea termică, difuzivitatea termică şi coeficientul de dilatare termică.

a) *Căldura specifică*, c (cantitatea de căldură necesară unităţii de masă pentru a-şi ridica temperatura cu 1 grad), scade odată cu creşterea gradului de carbonificare de la 0,4 la 0,2 kcal/kg·grad. Căldura specifică medie a c. se poate calcula

cu relaţia : $c = 2{,}42.10^{-3}(1 + 0{,}008\ V^{usk})W_i^t + 0{,}19\ A^t + B^t$ în care : V^{usk} — volatile în c. anhidru (%) ; W_i^t — umiditatea totală a c. iniţial (%) ; A^t — cenuşa c. iniţial (%) ; B^t — masa organică a c. iniţial (%).

b) *Conductivitatea termică*, λ (kcal/mhgrd), este, în general, mică la toţi c. şi nu prezintă variaţii în funcţie de gradul de carbonificare. Conductivitatea termică este influenţată de foarte mulţi factori printre care : temperatura de determinare, porozitatea materialului, densitatea materialului, dimensiunile cristalitelor, temperatura maximă de tratament termic, dimensiunile granulelor, textura materialului, anizotropia la temperatura camerei ; conductivitatea termică a c. este de cca 1,2 kcal/mhgrad.

c) *Difuzivitatea termică*, a, (m^2/h), se poate calcula cu formulele : $a = 4{,}4.10^{-4}\ 1 + 0{,}0003\ (t-20)$ pentru $t = 20 \ldots 400^0C$

$a = 5{,}0.10^{-4}\ 1 + 0{,}0033(t-400)$ pentru $t = 400 \ldots 1000^0C$

Între conductivitatea termică, căldura specifică şi difuzivitatea termică există relaţia $a = \frac{\lambda}{c.\gamma}$ în care γ este masa specifică.

d) *Coeficientul de dilataţie termică* scade odată cu creşterea gradului de metamorfozare a c. Deoarece termic c. sînt anizotropi, valorile coeficientului de dilataţie termică sînt mai mari paralel cu stratificaţia decît perpendicular cu aceasta.

PROPIETĂŢILE CHIMICE ALE c.

Proprietăţile chimice ale c. joacă rolul esenţial în ceea ce priveşte utilizarea lor în diferite scopuri : energetice, cocsochimice, gazificare etc. Principalele proprietăţi chimice ale c. sînt : oxireactivitatea, carboxireactivitatea, interacţiunea cu solvenţii organici, gazificarea, hidrogenarea, pirogenarea şi proprietăţile plastice.

Oxireactivitatea

Prin oxireactivitate se înţelege capacitatea c. de a reacţiona cu oxigenul. Reacţia poate fi lentă sau vie (v. şi *Ardere*).

a) *Comportarea faţă de aer şi oxigen.* La temperatura obişnuită, în prezenţa oxigenului din aer, c. se degradează (alterează) datorită procesului de oxidare lentă a carbonului şi hidrogenului, în urma căruia se formează dioxid de carbon şi apă, care se elimină în atmosferă. C. fixează oxigenul din aer prin adsorbţie (sau absorbţie), proces exoterm, care este cu atît mai intens cu cît conţinutul iniţial de oxigen şi de materii volatile al c. este mai mare. Dacă nu are loc evacuarea căldurii, se produce o ridicare a temperaturii, fapt ce măreşte susceptivitatea c. de a se oxida. Oxidarea lentă a c. poate avea loc şi în zăcămînt, cînd aceştia apar în aflorimente, dar se produce, în special, în cursul depozitării în silozuri sau depozite neacoperite. C. humici se alterează mai uşor decît cei sapropelici sau liptobiolitici. Dintre componenţii petrografici, vitritul şi claritul sînt cei mai uşor alterabili, duritul şi fuzitul fiind mai rezistenţi. Oxidarea lentă duce la schimbarea aspectului c. care devine mai puţin lucios, apar depuneri de hidroxizi de fier şi calcită pe fisuri şi crăpături, scade duritatea şi creşte friabilitatea. Din punct de vedere al modificării proprietăţilor chimico-tehnologice, alterarea unui depozit se traduce prin : reducerea puterii calorice (cu 1—10%, în funcţie de durata depozitării) ca urmare a reducerii conţinutului de carbon şi hidrogen prin oxidare şi a creşterii conţinutului de cenuşă ; reducerea capacităţii de aglutinare, prin creşterea conţinutului de volatile la huile şi scăderea lui la c. bruni ; scăderea puterii de cocsificare, datorită oxidării c. ; înrăutăţirea calităţii cocsului datorită creşterii conţinutului de sulfuri.

b) *Autoaprinderea* c. apare în momentul în care se trece de la procesul fizic de fixare a oxigenului la un proces de fixare chimică şi apare nucleul de foc. Prin transmiterea căldurii în zonele învecinate, nucleul de foc se măreşte, apare un proces de oxidare chimică, nucleul de foc se transformă într-un cuib de foc, iar acesta din urmă într-o zonă de foc. Prin urmare, diferenţa dintre alterarea şi autoaprinderea c. constă în faptul că, în cursul alterării, adsorbţia de oxigen şi oxidarea se produc lent, în timp mai îndelungat, pe cînd autoaprinderea are loc repede, cu ridicarea apreciabilă a temperaturii, mergînd pînă la aprinderea c. Cantitatea de oxigen absorbită depinde de mărimea suprafeţei de contact a c. cu aerul. Pentru formarea nucleelor şi apoi pentru transformarea acestora în cuiburi şi zone de foc este necesar ca să existe canale de acces al aerului şi de evacuare a produselor de combustie. Susceptibilitatea cea mai mare pentru aprindere o au c. cu un conţinut redus de hidrogen dar bogaţi în oxigen, iar dintre componenţi petrografici, fuzitul este predispus către autoaprindere. Fiecare tip de c. are o zonă de temperatură caracteristică la care apare procesul de fixare chimică a oxigenului, fapt ce determină autoaprinderea sa. Pentru acelaşi grad de metamorfozare, adsorbţia de oxigen şi temperatura critică de ardere servesc drept criterii de separare a c. autoinflamabili, de cei neautoinflamabili. Alţi factori care favorizează autoaprinderea sînt : prezenţa piritei în steril, umiditatea, activitatea bacteriană, sursele externe de căldură, prezenţa prafului de c. în stivă, dimensiunea stivei, gradul de tasare al depozitului. Fenomenul de autoaprindere a c. poate provoca mari pagube, astfel încît la formarea depozitelor de c. este necesar să se ia toate măsurile posibile care reduc pericolul de autoaprindere.

c) *Oxidarea cu agenţi chimici. Acidul azotic (acizii oxidanţi)* reacţionează atît cu o parte din sterilul c., cît şi cu masa organică a acestora pe care o oxidează. În cazul c. tineri chiar şi acizii neoxidanţi, ca acidul clorhidric, produc modificări în ceea ce priveşte structura şi cantitatea acizilor humici, ceea ce face ca materialul rezultat după oxidare să aibă proprietăţi diferite de cel iniţial. Reactivitatea c. scade odată cu creşterea gradului de metamorfozare. *Alcaliile* reacţionează atît cu unele componente ale sterilului cît şi cu substanţele humice din c. Carbonaţii alcalini extrag numai acizii humici liberi, în timp ce hidroxizii alcalini reacţionează şi cu acizii humici metamorfozaţi (de exemplu, anhidride humice). Cantităţile de substanţe humice extrase prin tratare cu alcalii descresc cu creşterea gradului de carbonificare, devenind nule la huile şi antraciţi. *Permanganatul de potasiu şi cloratul de potasiu* produc oxidarea umedă a masei organice a c. Oxidabilitatea descreşte progresiv cu scăderea conţinutului de materii combustibile al masei organice a c.

d) *Comportarea la încălzire în mediu oxidant.* Studiul comportării termice a c. este posibil atît în mediu oxidant (aer sau oxigen), dînd indicaţii asupra desfăşurării procesului de ardere, cît şi în mediu inert (azot, argon) sau reducător (hidrogen), cînd apar aspecte legate de procesul pirogenetic. Studiul comportării termice a c. se efectuează de obicei cu aparatele de analiză termogravimetrică şi termodiferenţială. Studiile efectuate în mediu oxidant pot furniza informaţii asupra cantităţii, formelor, legăturilor apă-cărbune şi a temperaturilor de eliminare a apei, alături de efectele termice respective. Începuturile arderii, temperatura de autoaprindere, efectele termice în procesul de ardere, precum şi comportarea sterilului, efectele termice apărute prin încălzirea sterilului, eliminarea apei din steril, descompunerea unor componente, topirea etc. sînt toate evidenţiate prin astfel de studii. Lucrările laboratorului de combustibili din Institutul Politehnic Bucureşti au evidenţiat în acest mod particularităţi legate de arderea lignitilor, în special, şi a combustibililor cu mult steril, în general, particularităţi de care trebuie să se ţină seama atît la studiul analitic cît şi la calculul randamentelor de ardere. Studiul în mediu neutru sau reducător scoate în evidenţă comportarea c. în procesele pirogenetice, efectele termice ce însoţesc descompunerile specifice fiecărei temperaturi.

Arderea (combustia) c.

Arderea c. reprezintă ansamblul fenomenelor care însoţesc procesul de oxidare rapidă a acestuia în contact cu oxigenul (sau aerul), în urma căreia rezultă o cantitate de căldură

folosibilă economic. Procesul de ardere a c. este complex, cuprinzînd mai multe faze şi anume : preîncălzirea, degajarea materiilor volatile, respectiv gazificarea, aprinderea şi arderea gazelor rezultate. Există deci o strînsă corelaţie între reacţiile de ardere, cele de cracare a substanţelor lichide rezultate prin ardere şi reacţiile de gazificare. La temperatura de 1200... 1300°C, arderea decurge conform reacţiei :

$$4\,C + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,CO$$

în timp ce la temperaturi mai mari, raportul $CO_2 : CO$ se modifică de la 1 : 1 la 1 : 2, deoarece arderea se desfăşoară conform ecuaţiei :

$$3\,C + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,CO$$

În continuare are loc arderea oxidului de carbon. Prin urmare, arderea c. este analoagă cu cea a combustibililor gazoşi, intervenind în plus arderea ca atare a carbonului ; spre deosebire de arderea combustibililor gazoşi, care este o reacţie de volume, arderea c. este o reacţie de suprafaţă. Arderea c. se poate realiza fie pe grătar, fie sub formă de combustibil pulverizat, metodă mai avantaioasă, utilizată în prezent în focarele moderne. La arderea c. pulverizat prin insuflarea acestuia în camera de combustie are loc întîi pierderea umidităţii şi a apei de constituţie, urmată de transformarea progresivă în gaze cu formarea simultană de cocs. În funcţie de modul în care se produce admisia aerului şi de sursa de aprindere se poate ca arderea să înceapă chiar în fazele de descompunere ; prin creşterea temperaturii după aprindere se activează sfîrşitul descompunerilor şi arderea cocsului (este necesar ca procesul să fie astfel condus încît să aibă loc arderea completă înainte ca particulele de c. să părăsească flacăra).

1) *Parametrii care condiţionează arderea.*

a) *Compoziţia chimică a* c. (v. p. 247).

b) *Puterea calorică* a unui c. reprezintă cantitatea de căldură care se degajă la arderea completă a unităţii de masă ; unitatea de măsură este MJ/kg (unitate tolerată kcal/kg). Puterea calorică superioară Q_S este puterea calorică a combustibilului în cazul în care apa rezultată prin ardere se află în fază lichidă, în timp ce puterea calorică inferioară corespunde situaţiei în care apa este în fază gazoasă. Determinarea puterii calorice a c. se face direct, prin ardere în calorimetre sau indirect, prin calcul, în funcţie de compoziţia elementară. Puterea calorică a c. este dependentă de conţinutul de steril şi de umiditate ; astfel cu cît conţinutul de balast al unui combustibil este mai ridicat, cu atît puterea sa calorică este mai redusă. Se pot stabili nomograme pentru diferitele tipuri de combustibili care să permită citirea directă a valorilor puterii calorice în funcţie de umiditate şi cenuşă.

c) *Temperatura de aprindere.* Temperatura de aprindere a unui combustibil este cea mai mică temperatură la care trebuie încălzit, în prezenţă de aer sau oxigen, pentru ca oxidarea să continue de la sine, fără încălzire exterioară ; această valoare este funcţie de cantitatea de căldură dezvoltată în proces, de căldura radiată în unitatea de timp de sistemul considerat şi de gradul de carbonificare. La arderea particulelor de c., aprinderea are loc într-un interval destul de larg. La o temperatură oarecare din acest interval, produsele de descompunere uşor inflamabile pot să ardă, în timp ce altele mai greu inflamabile nici nu s-au format încă sau au o temperatură de aprindere mai ridicată. Dintre produsele volatile, de descompunere a c., cele care au molecule simetrice, simple, au temperaturi de aprindere mai ridicate (H_2, CH_4, CO se aprind la 500...700°C), iar cele cu structuri mai complicate (vaporii gudronului) se aprind la temperaturi mult mai coborîte. În ceea ce priveşte produsele solide, rezultate prin descompunere, punctul de aprindere creşte de la cca 400°C pentru semicocs la 650°C pentru cocs.

d) *Temperatura de ardere* este temperatura flăcării amestecului combustibil-aer sau oxigen şi are o valoare mult mai mare decît cea a temperaturii de aprindere. Se deosebesc trei tipuri de temperaturi de ardere. *Temperatura calorimetrică de ardere*, t_c, este temperatura pe care ar avea-o produsele de ardere dacă toată căldura degajată prin arderea combustibilului s-ar consuma numai pentru încălzirea lor. Aceasta se calculează cu ajutorul formulei

$$t_c = \frac{Q_i^t + c_{p\,comb} \cdot t_{comb} + A_t \cdot c_{p\,aer} \cdot t_{aer}}{c_{pm} \cdot V_{ud}}$$

în care :

Q_i^t este puterea calorică inferioară a combustibilului ; $c_{p.comb}$, $c_{p\,aer}$, c_{pm} — căldurile specifice medii la presiune constantă ale combustibilului, aerului şi gazelor de ardere ; t_{comb}, t_{aer} — temperaturile iniţiale ale combustibilului şi aerului ; A_t, V_{ud} — volumul de aer necesar combustiei şi, respectiv, volumul de gaze de ardere umede. *Temperatura teoretică de ardere*, t_t, este temperatura de ardere calculată ţinînd seama de consumul de căldură datorat disocierii moleculelor de apă şi dioxid de carbon,

$$t_t = \frac{Q_i^t + c_{p\,comb} \cdot t_{comb} + A_t \cdot C_{aer} t_{aer} - Q_{dis}}{c_{pm}\, V_{ud}}$$

în care :

$Q_{dis} = (2\,600\,a + 2\,900\,b)\,[1 + 0{,}5(a + b)]$, a şi b fiind fracţiile disociate de apă şi dioxid de carbon din cantităţile totale din aceste substanţe existente înainte de disociere, valori care se iau din diagrama în funcţie de temperatura şi de presiunea parţială a gazului. *Temperatura reală de ardere*, t_r, este temperatura de ardere calculată ţinînd cont de pierderile de căldură prin convecţie şi radiaţie şi prin ardere incompletă a combustibilului ; această valoare corespunde celei determinate cu pirometrul şi se calculează cu relaţia :

$$t_r = \frac{Q_i^t + c_{p\,comb} \cdot t_{comb} + c_{p\,aer} \cdot A_t\, t_{aer} - Q_{dis} - Q_{trans} - Q_{pierd}}{c_{pm} \cdot V_{ud}}$$

în care : Q_{trans} este cantitatea totală de căldură transmisă de flacără la pereţii camerei de combustie şi la produsele supuse încălzirii ; Q_{pierd} — cantitatea de căldură pierdută prin arderea incompletă a combustibilului.

c) *Viteza de ardere* este viteza cu care se propagă arderea combustibilului. Aceasta depinde de o serie de factori dintre care se menţionează : compoziţia şi granulaţia c., temperatura sa de aprindere, condiţiile în care se realizează arderea. În perioada premergătoare aprinderii, viteza de ardere este foarte mică, creşte brusc după aprindere prin arderea materiilor volatile degajate, scăzînd apoi la arderea cocsului.

f) *Durata de ardere* a unei particule de c. depinde de condiţiile în care se realizează arderea şi de caracteristicile combustibilului, şi anume : granulaţie, natura produselor volatile de descompunere termică a cocsului, natura produselor solide de descopunere termică a c., conţinutul de steril şi umiditate. V. şi *Ardere*.

2) *Calculul combustiei*

a) *Combustia completă cu cantitatea de aer necesară teoretic.* Considerînd un c. de compoziţie cunoscută, şi anume avînd fracţiile gravimetrice g_C, g_H, g_O, g_S, g_N, g_{H_2O} şi $g_{cenuşă}$, pentru a arde 1 kg de combustibil va fi necesară masa de oxigen :

$$O_g = 2{,}667\, g_C + 8\left(g_H - \frac{g_O}{8}\right) + 1 \cdot g_S \text{ (kg)}, \text{ respectiv volumul:}$$

$$O_v = 1{,}865\, g_C + 5{,}58\left(g_H - \frac{g_O}{8}\right) + 0{,}7\, g_S \ (m^3N)$$

Azotul corespunzător oxigenului este :

$$N_g = 3{,}35\, O_g \text{ (kg)} ; \quad N_v = 3{,}78\, O_v \text{ (kg)}$$

Prin urmare aerul necesar teoretic se calculează cu relaţia :

$$A_{O_g} = 11{,}60\, g_C + 34{,}80\left(g_H - \frac{g_O}{8}\right) + 4{,}35\, g_S \quad \text{(kg)}$$

$$A_{O_v} = 8{,}08\, g_C + 26{,}54\left(g_H - \frac{g_O}{8}\right) + 3{,}35\, g_S \quad (m^3N)$$

Gazele de ardere uscate provenite din arderea teoretică au masa, respectiv volumul :

$$G_{O_{us}} = 12{,}60\, g_C + 26{,}80\left(g_H - \frac{g_O}{8}\right) + 5{,}35\, g_S + g_N \ \text{(kg)}$$

$$V_{O_{us}} = 8{,}98\, g_C + 20{,}96\left(g_H - \frac{g_O}{8}\right) + 3{,}35\, g_S + 0{,}8\, g_N \ (m^3N)$$

și au următoarele compoziții :

CO_2 3,667 g_C, kg sau 1,865 g_C, m^3N

SO_2 2,00 g_S, kg sau 0,70 g_S, m^3N

N_2 $N_v + g_N$, kg sau $N_v + g_N \cdot 0{,}8$, m^3N

Compoziția procentuală a gazelor de ardere uscate va fi :

	% masă	% volum
CO_{2max}	$\frac{3{,}667\, g_C}{G_{O_{us}}} \cdot 100$	$\frac{1{,}865\, g_C}{V_{O_{us}}} \cdot 100$
SO_2	$\frac{2{,}00\, g_S}{G_{O_{us}}} \cdot 100$	$\frac{0{,}70\, g_S}{V_{O_{us}}} \cdot 100$
N_2	$\frac{N_g + g_N}{G_{O_{us}}} \cdot 100$	$\frac{N_v + g_N \cdot 0{,}8}{V_{O_{us}}} \cdot 100$

Gazele de ardere umede reprezintă :

$$G_{O_{ud}} = G_{O_{us}} + g_{H_2O} + 9\, g_H \ \text{(kg)}$$

$$V_{O_{ud}} = V_{O_{us}} + 1{,}243\, g_{H_2O} + 11{,}19\, g_H \ (m^3N)$$

Similar, compoziția procentuală a gazelor de ardere umede va fi :

	% greut.	% volum
CO_{2max}	$\frac{3{,}667\, g_C}{G_{O_{ud}}} \cdot 100$	$\frac{1{,}865\, g_C}{V_{O_{ud}}} \cdot 100$
SO_2	$\frac{2{,}00\, g_S}{G_{O_{ud}}} \cdot 100$	$\frac{0{,}70\, g_S}{V_{O_{ud}}} \cdot 100$
N_2	$\frac{N_g + g_N}{G_{O_{ud}}} \cdot 100$	$\frac{N_v + g_N \cdot 0{,}8}{V_{O_{ud}}} \cdot 100$
H_2O	$\frac{g_{H_2O} + 9 g_H}{G_{O_{ud}}} \cdot 100$	$\frac{1{,}243\, g_{H_2O} + 11{,}19\, g_H}{V_{O_{ud}}} \cdot 100$

b) *Combustia completă cu exces de aer.* Considerînd că arderea are loc cu cantitatea totală de aer A_t, formată din însumarea cantității de aer teoretic necesar combustiei complete, A_0, și cantitatea de aer în exces, A, raportul : $\varphi = \frac{A_t}{A_0} = 1 - \frac{A}{A_0}$ reprezintă coeficientul de exces de aer. Cantitatea de gaze de ardere uscate este : $G_{us} = G_{O_{us}} + A_g$ (kg) ; $V_{us} = V_{O_{us}} + A_v$ (m^3N) și are următoarea compoziție procentuală volumetrică :

$$\%\, CO_2 = \frac{1{,}865\, g_C}{V_{us}} \cdot 100 ; \quad \%\, O_2 = \frac{1}{4{,}78}\,\frac{A_v}{V_{us}} \cdot 100 ;$$

$$\%\, SO_2 = \frac{0{,}7\, g_S}{V_{us}} \cdot 100 ; \quad \%\, N_2 = 100 - (\%\, CO_2 + \%\, O_2 + \%\, SO_2).$$

Cantitatea de gaze de ardere umede rezultată este :

$$G_{ud} = G_{O_{ud}} + A_g \ \text{(kg)} ; \quad V_{ud} = V_{O_{ud}} + A_v \ (m^3N)$$

c) *Combustia incompletă.* În procesele de ardere, combustia este totdeauna incompletă ; ca urmare, gazele de ardere conțin și produsele arderii incomplete și anume : CO și în măsură mai mică H_2, CH_4 și C (funingine) ; practic, se ține seama numai de CO. Indicele caracteristic al arderii incomplete este fracția de carbon oxidat incomplet :

$$\nu = \frac{\%\, CO}{\%\, CO + \%\, CO_2} \cdot 100$$

Pentru controlul arderii unui combustibil dat, folosit un timp îndelungat în aceeași instalație, se folosește triunghiul lui Ostwald, care este o reprezentare grafică a relațiilor dintre fracțiile volumetrice procentuale : CO_2, $\%\, O_2$, $\%\, CO$ și excesul de aer φ.

Carboxireactivitatea **c.**

Carboxireactivitatea este proprietatea **c.** de a reduce dioxidul de carbon la oxid de carbon, fiind dependentă de gradul de carbonificare. Această proprietate este deosebit de importantă pentru procesul de gazificare. La cocs, carboxireactivitatea depinde de temperatura de pirogenare a **c.** și de porozitatea cocsului.

*Interacțiunea solvenți organici-***c.**

Prin extracția cu solvenți se realizează atît procesul fizic de dizolvare a unor compuși din **c.**, cît și interacțiunea chimică a solventului organic cu componenții masei organice și **c.** Extracția poate fi : extracție nespecifică (efectuată la temperaturi sub 100°C) ; extracție specifică (efectuată la temperaturi între 100 și 200°C) ; distrugere extractivă prin care nu se produc modificări chimice importante (cînd se lucrează la temperaturi de 200...300°C) ; distrugerea extractivă prin care se produc modificări chimice importante (cînd se lucrează la cca 400°C). Din punctul de vedere al eficacității lor, solvenții se clasifică în : clasa A — solvenți cu eficacitate mică (alifatici sau aromatici) cu temperatură de fierbere scăzută ; clasa B — solvenți cu eficacitate mare, cu temperaturi medii de fierbere, care posedă de obicei caracter polar — compuși alifatici conținînd una sau mai multe grupe aminice primare, compuși aromatici cu catene laterale, conținînd grupe aminice primare, compuși aromatici cu oxigen (fenoli etc.), heterociclii cu azot (pirol, pirolidină etc.) ; clasa C — solvenți care produc de obicei o distrugere parțială a **c.**, cu puncte de fierbere ridicate (antracen, fenantren etc.). Oricare ar fi solventul utilizat, în afară de extracția propriu-zisă a unor componente, solventul interacționează într-o mai mică sau mai mare măsură cu masa cărbunoasă. În cazul unor solvenți, cum sînt cei obținuți din soluții alcaline alcoolice, această interacțiune este deosebit de puternică. Solvenții de tipul piridinei, anilinei etc. acționează ca solvenți cu proprietăți bazice, iar cei de tipul fenolului, ca solvenți cu proprietăți acide ; tetralina, la temperaturi peste 260°C, are influență hidrogenantă asupra **c.**, iar alți solvenți ca tetrahidrofuranul, alcoolul și acidul izoacrilic, uleiul antracenic și dioxanul provoacă o gudronificare a materialului, ale cărui produse trec în extract. Deosebirile esențiale în ceea ce privește eficacitatea solvenților constau în capacitatea lor de a desface diferite tipuri de legături fizice și chimice prezente în masa organică a **c.** Acțiunea solvenților cu eficacitate redusă are ca efect desfacerea parțială a unor legături fizice, în timp de acțiunea solvenților cu eficacitate ridicată se manifestă atît prin disocierea agregatelor formate de diferitele particule de **c.**, deci prin anihilarea totală a legăturilor chimice, cît și prin desfacerea sub influența factorului termic și a unor legături chimice din macromoleculele ce constituie masa organică a **c.** Extracția depinde de tipul genetic al **c.**, de gradul de carbonificare și de condițiile de extracție (natura solventului, temperatura de lucru, durata extracției etc.). În general, randamentul extracției scade o dată cu creșterea gradului de carbonificare. În ceea ce privește componenții petrografici, extractibilitatea acestora diferă în funcție de natura solventului ; cantitățile cele mai

mari de extract rezultă în cazul c. care au în compoziţia lor ceruri şi răşini. Extracţia se poate realiza printr-o singură prelucrare cu solvent sau prin prelucrări repetate în porţiuni mici, cu îndepărtarea extractului. Pentru mărirea vitezei de extracţie şi a cantităţii de extract se folosesc ultrasunetele. Randamentul de extracţie este influenţat negativ de prezenţa apei şi a oxigenului, în schimb este îmbunătăţit dacă se realizează o prealabilă hidrogenare a c.

Gazificarea c. v. *Chimizarea cărbunilor.*

Hidrogenarea c. v. *Chimizarea cărbunilor.*

Pirogenarea c. v. *Cocsificarea cărbunilor.*

Proprietăţi plastice ale c. v. *Cocsificarea cărbunilor.*

CĂRBUNE ACTIV, produs rezultat din prelucrarea mangalurilor sau a altor materiale organice pirogenate, cu structură poroasă şi capacitate mare de reţinere (prin absorbţie) a gazelor, vaporilor şi substanţelor dizolvate. Materialele de bază pentru fabricaţie sînt, în general, mangalurile (din lemn de fag sau alte esenţe). Mai pot fi folosite reziduurile solide obţinute din pirogenarea unor produse vegetale (deşeuri lemnoase de pădure, coji de nuci de cocos, coji de nuci, sîmburi de fructe, coji de seminţe etc.), animale (oase, sînge), petroliere (cocs de petrol, bitum, negru de fum), deşeuri de cauciuc, cărbuni fosili (de la turbă la antracit) şi gudroanele de pirogenare a acestora. În general, temperatura finală de pirogenare este de 400...500°C şi depinde de materia primă şi de caracteristicile utilajului în care are loc procesul. O viteză mare de pirogenare (gradientul de creştere a temperaturii de 1...2°C/min) duce la creşterea numărului de pori mici şi a suprafeţei poroase (deşi scade randamentul în mangal). C.a. se pot utiliza fie sub formă de pulberi, fie sub formă de granule, după necesităţile procesului tehnologic.

Pentru granulare mangalul se mărunţeşte, se alcătuieşte reţeta granulometrică favorabilă, se amestecă cu un liant, se malaxează şi apoi se granulează la prese sau extrudere prevăzute cu filiere. După granulare materialele se usucă, se calcinează şi se activează. Uneori este posibilă evitarea granulării prin folosirea unor materii prime adecvate (de exemplu, lignit xiloid, coji de nuci) care sînt măcinate la dimensiunea dorită şi apoi activate. Ca lianţi se folosesc în general gudroanele de la mangalizarea lemnului. Mai pot fi utilizate bitumuri petroliere, smoale, deşeuri organice etc. Pentru mangal cel mai indicat liant este gudronul de lemn. Liantul trebuie să fie de calitate constantă şi specific materialului de bază pe care trebuie să-l umecteze.

În procesul de fabricaţie, operaţia principală este activarea (deschiderea porilor şi mărirea suprafeţei specifice a materialului). După modul de activare tehnologiile de obţinere a c.a. se împart în : fizice, chimice sau mixte. Schemele posibile ale fazelor pentru metodele fizice şi chimice sînt prezentate în fig. 1 şi 2.

Activarea chimică se poate realiza cu clorură de zinc, săruri de potasiu, de sodiu etc. O măsură a activării chimice este în principiu gradul de pătrundere a substanţei activante — proporţia în masă a sării anhidre raportată la materialul iniţial uscat. La activare, oxidul de zinc oxidează gudroanele (se reduce la zinc) şi elimină apa, oxidul de carbon şi dioxidul de carbon generat. Urmele de zinc şi impurităţile se înlătură prin spălare cu acid şi apă, regenerîndu-se astfel activantul. Activarea cu clorură de zinc se face la temperatura optimă de 600...700°C cînd se formează pori de dimensiuni mici, mărindu-se astfel suprafaţa poroasă. În ceea ce priveşte sărurile de potasiu şi de sodiu, ionii metalelor pătrund temporar în materialul cărbunos şi influenţează structura poroasă.

Există o serie de explicaţii ale activării chimice şi anume : reacţia catalitică a produsului de activat, a substanţelor ce închid porii cu activant ; formarea gazelor, oxid de carbon, dioxid de carbon, apei ; mărirea suprafeţei porilor prin extragerea produşilor ce înconjoară particulele de carbon ; dizolvarea celulozei şi a produselor de pirogenare de către agentul de activare. Prin activarea cu sulfură sau tiocianat de potasiu se obţin c.a. foarte scumpi.

În general, activarea chimică este un procedeu scump, generează coroziuni ale instalaţiei şi pune probleme ecologice (în special, de protecţia aerului).

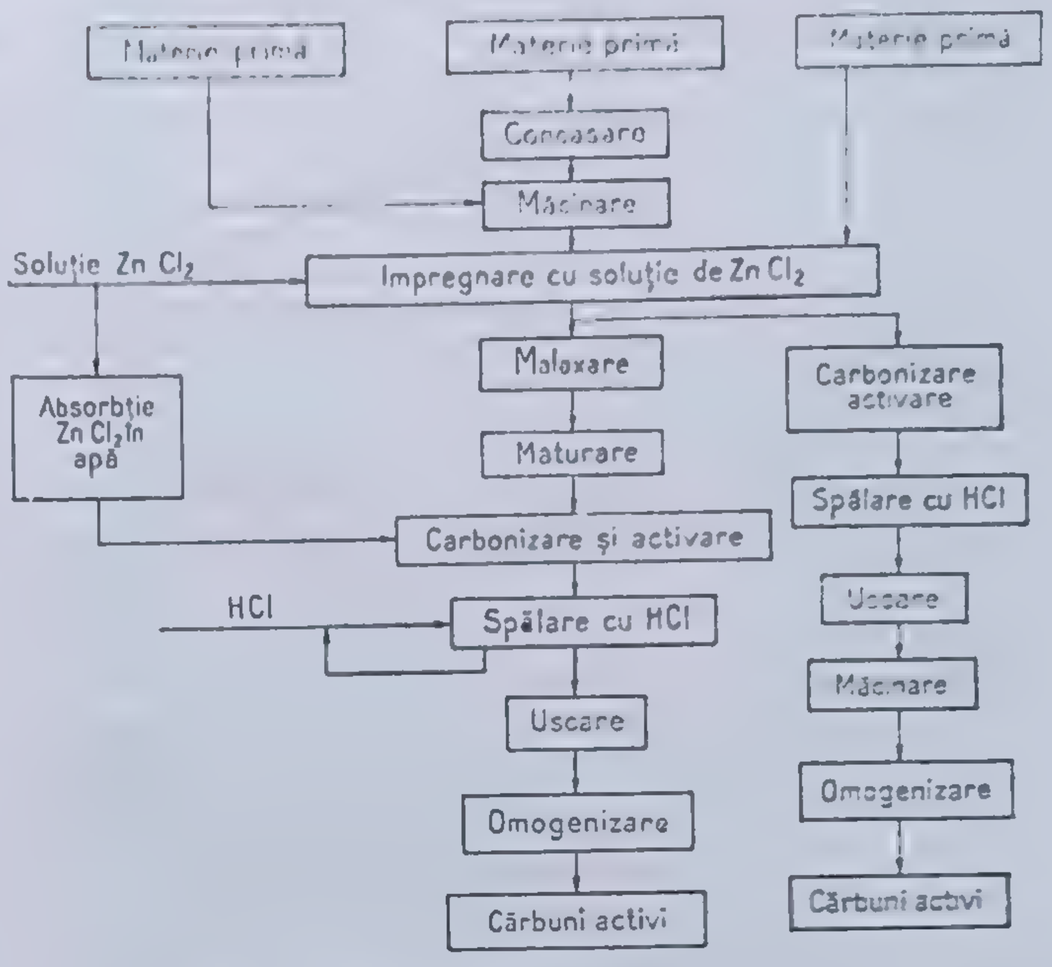


Fig. 1. Schema fabricării cărbunelui activ prin metoda chimică.

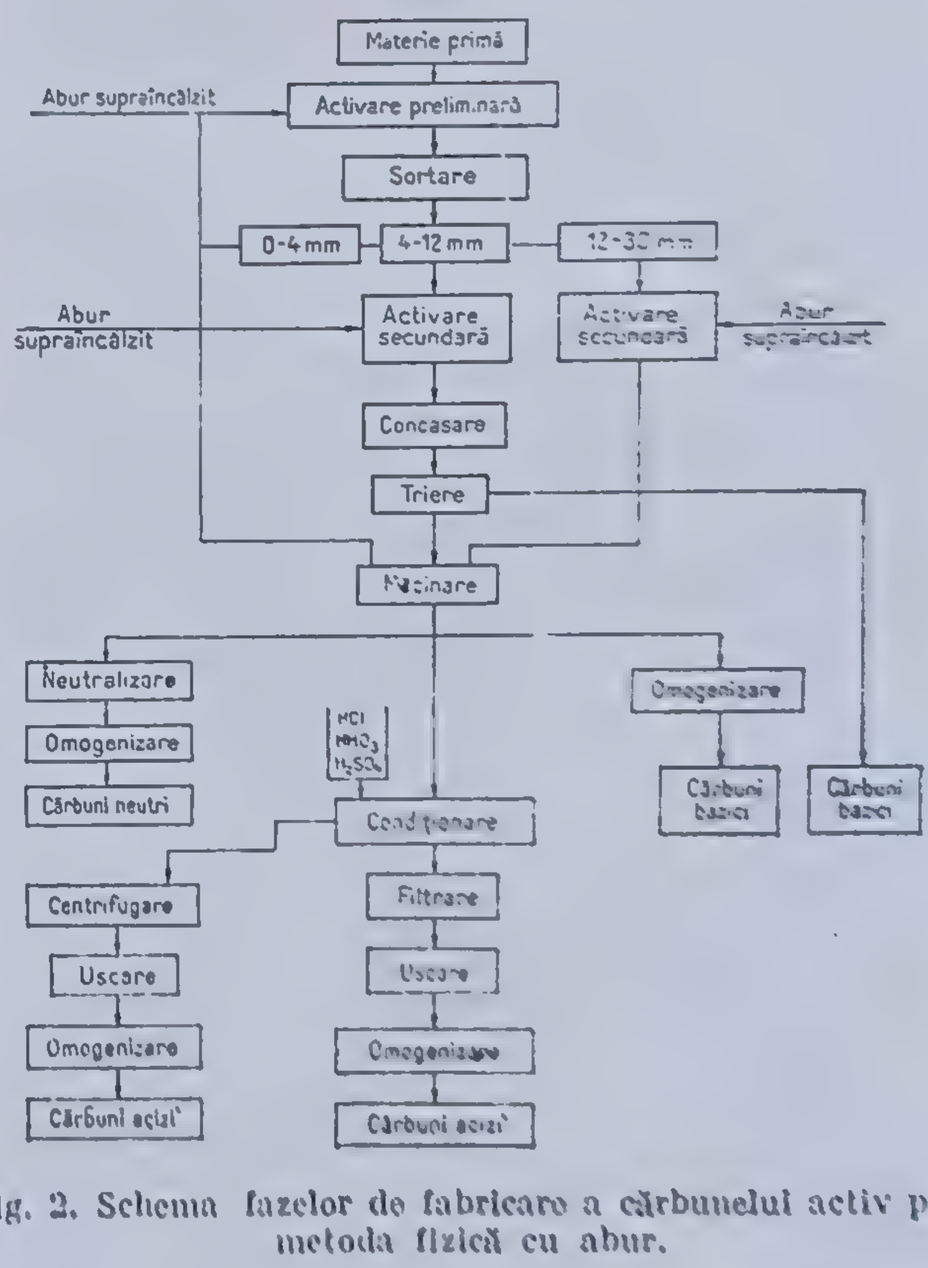


Fig. 2. Schema fazelor de fabricare a cărbunelui activ prin metoda fizică cu abur.

Activarea fizică constă în mărirea suprafeţei poroase prin oxidarea selectivă a gudroanelor (ce se oxidează mai uşor decît carbonul) care închid porii materialului. Se aplică asupra substanţei vegetale pirogenate. Agenţii de activare cei mai folosiţi sînt : aerul la 350...400°C, aburul, dioxidul de carbon sau amestecul lor la 800...1000°C, azotul etc. Activarea cu aer este exotermă, operaţia este dificil de condus şi randamentele sînt reduse. Activarea cu abur şi dioxid de carbon este endotermă avînd loc pe întreaga suprafaţă a porilor. S-a constatat că la 700...750°C porii se deschid mai bine decît la 800°C. Activarea cu abur (cea mai folosită) este endotermă, randamentul şi calitatea substanţelor satisfăcătoare. Se realizează la 750...1000°C cu excluderea oxigenului care la această temperatură atacă agresiv carbonul şi micşorează randamentul prin cantităţile de material ars. Temperaturile optime sînt 900...1000°C. Sub 900°C viteza de reacţie este prea mică şi procesul nu este economic, iar peste 1000°C reacţia este controlată de difuzie şi are loc în stratul exterior al particulei de cărbune, interiorul rămînînd neactivat. Activarea cu dioxid de carbon implică o reacţie cu energie mai mică decît cea cu abur şi necesită o temperatură de 850...1100°C. Activarea fizică permite produsului pirogenat să fie oxidat selectiv de gazele introduse. Agentul oxidant trebuie să oxideze şi să îndepărteze într-un prim stadiu gudroanele şi produşii de pirogenare ce închid porii. Un al doilea stadiu urmăreşte mărirea suprafeţei poroase prin oxidarea chiar a unor particule de carbon.

Un efect important asupra activării şi calităţii produsului final îl au tehnologiile pirogenetice intermediare, viteza de pirogenare şi temperatura finală de pirogenare.

Activarea mixtă constă în activarea cu acid fosforic, acid boric, hidroxid de potasiu (pentru sorbenţi pentru gaze) sau cu clorură de zinc, clorură ferică, clor, acid clorhidric (pentru sorbenţi de coloranţi) şi impregnarea cu substanţe ignifuge. Faţă de activarea fizică, apare avantajoasă din punct de vedere al randamentului în material activat, al punctului de inflamabilitate, densităţii şi rezistenţei mecanice ridicate.

Activarea, de orice tip ar fi, poate fi realizată în utilaje în strat fix sau reactoare în suspensie (strat fluidizat sau străpuns).

Pentru creşterea capacităţii de sorbţie şi conferirea de proprietăţi catalitice şi de chemosorbţie prin mărirea numărului şi micşorarea dimensiunilor porilor, materialele activate se pot impregna. Pentru neutralizarea gazelor acide se folosesc soluţii de impregnare bazice, iar pentru fixarea gazelor bazice se folosesc soluţii acide. Impregnarea se poate face înainte de activare (în cazul folosirii activării chimice şi mixte) sau după activare (în cazul activării fizice). În primul caz impregnarea nu rezistă la acţiunea temperaturii, suferind transformări, iar impregnantul atacă stratul de cărămizi refractare al cuptorului de activare. Impregnanţii cei mai utilizaţi sînt săruri de cupru, crom, argint, zinc, fier, molibden, vanadiu, calciu, magneziu, bariu, stronţiu, amine, acizi funcţie de scopul urmărit. C. a. granulaţi sînt granule cu diametrul de 2—3,5 mm şi lungimea de 4—7 mm, cu umiditatea de 0,5—3,0%, greutate.

Pentru c. a. proprietăţile fizico-mecanice importante sînt : densitatea reală, densitatea aparentă, greutatea volumetrică, friabilitatea, porozitatea, suprafaţa specifică, retentivitatea, căldura de mărcare etc. Densitatea reală a masei cărbunoase pirogenate, din care este alcătuit materialul variază între 1,8—2 g/cm³, deşi densitatea aparentă variază între 1,1—1,25 g/cm³, iar greutatea volumetrică între 330—650 kg/m³, datorită volumului deosebit de mare al porilor. Degradarea mecanică în timpul utilizării depinde de friabilitatea c.a., capacitatea de a se fărîmiţa, capacitate variabilă în general, fiind cuprinsă între 3 şi 6%. Problema principală pentru structura fizică a c. a. este porozitatea acestora, element ce condiţionează capacitatea de sorbţie. Porozitatea depinde atît de structura iniţială a materiei prime, de temperatura şi viteza de mangalizare cît şi de condiţiile de activare. Viteze mari de mangalizare duc la formarea unui număr mare de pori fini, care, după o activare specifică cu durata mai mare, poate duce la produse de calitate superioară. Porii cu rază sub 10 Å, existenţi în c. a. în cantitate de 0,3—0,6 cm³/g au o importanţă deosebită în procesul de adsorbţie, proces care are loc aici prin condensare capilară. Un rol limitat în procesul de sorbţie îl au şi macroporii (cu raze 50—200 Å), al căror volum este de ordinul 0,2—0,5 cm³/g ; ei condiţionează în mare măsură viteza de adsorbţie. Ca o consecinţă a porozităţii se poate considera suprafaţa specifică (raportul dintre suprafaţa de adsorbţie şi masa de c. a.). Suprafaţa specifică este condiţionată de asemenea de volumul total al microporilor şi variază între 10 şi 1500 m²/g. Cu cît suprafaţa specifică este mai mare cu atît capacitatea de sorbţie a materialului este mai bună. Analiza chimică arată 1—20% cenuşă, 2—55 materii volatile, *p*H 5—10, punct de inflamabilitate 300—400°C. Randamentul de activare este cuprins între 25 şi 50%. Capacitatea de sorbţie reprezintă 38—44% din masa sa în raport cu vaporii de benzen, 16—20 indice de albastru de metilen, 800—1600 mg iod/g cărbune activ şi 40—130 indice de melasă. Din punct de vedere al utilizării se pot prezenta următoarele grupe : separarea gazelor din amestecul de gaze (reţinerea noxelor din aer sau dezodorizarea aerului) ; separarea vaporilor de gaze (recuperarea gazolinei din gazele de sondă sau a benzenului din gazele de cocserie) ; separarea substanţelor solide dizolvate şi a substanţelor coloidale din soluţie (decolorarea şi clarificarea lichidelor) ; separarea gazelor dizolvate sau a substanţelor solide suspendate în lichid (epurarea apelor) ; concentrarea substanţelor dizolvate, adeseori toxice, pentru a le elimina din lichid (fixarea alcaloizilor din lichidele aflate în tubul digestiv pe cărbuni medicinali) ; fracţionarea prin absorbţie selectivă a gazelor din amestecuri, a vaporilor de gaze, a vaporilor din amestecuri de vapori ; fracţionarea prin absorbţie selectivă a lichidelor din amestecuri de lichide a substanţelor dizolvate şi concentrarea lor ; epurarea apelor reziduale şi chiar finisarea apelor potabile în vederea reducerii la minimum a unor compuşi organici. Există sorturi speciale de c. a. folosibile drept suport pentru catalizator de clorură mercurică şi acetat de zinc, utilizaţi la sinteza clorurii şi acetatului de vinil ; pentru astfel de materiale este necesar să se asigure o suprafaţă specifică mare (1200 m²/g) o predominanţă a microporilor (5—25 Å) şi o rezistenţă mecanică ridicată, ceea ce necesită o tehnologie specifică.

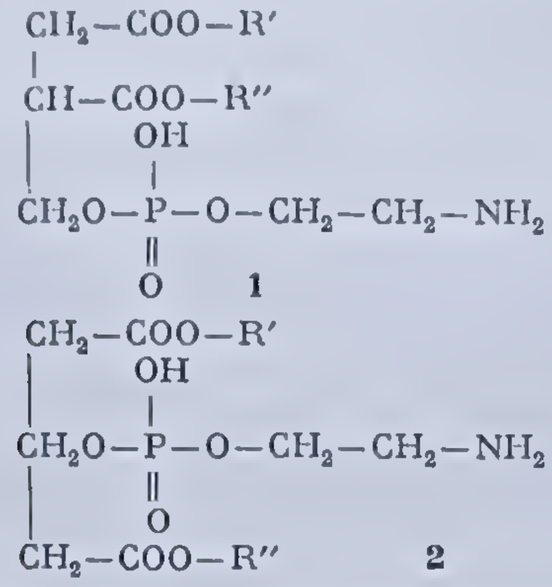
În R. S. România, ca şi în multe ţări, se foloseşte drept materie primă pentru industria c. a. lemnul de fag, mangalizat în retorte orizontale după procedee clasice. Mangalul se macină sub 12 mm, se separă prin ciuruire sorturi ce urmează a fi activate ca atare şi utilizate drept cărbuni decoloranţi. După separarea acestor sorturi se macină sub 0,08 mm şi se amestecă cu liantul (38—40% gudron vegetal) şi cu 2—2,5% acid fosforic, realizîndu-se o pastă cu care se alimentează granulatoarele. Se obţin, la presiunea de 300—400 kgf/cm², granule cu diametrul de 1,7—5 mm şi cu lungimea de 4—8 mm, funcţie de utilizări. Granulele se calcinează la 450...550°C după care sînt ciuruite pentru separarea de praf şi trimise la activare. Operaţia se realizează fizic în cuptoare statice, rotative sau în strat fluidizat cu gaze de ardere şi vapori de apă, la temperaturi ale particulei ce nu depăşesc 900...950°C. Materialul obţinut este ciurult pentru separarea sorturilor granulometrice necorespunzătoare, este impregnat cu soluţii amoniacale de metale grele (Cu, Cr, Ag etc.) şi apoi este uscat 15—20 min. cu gaze de ardere (de 350...450°C), răcit şi ambalat.

CEAUȘESCU, ELENA, om politic și om de știință, savant de renume mondial cu o multilaterală activitate social-politică și științifică. Membru al Biroului Permanent al Comitetului Politic Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român, prim viceprim-ministru al guvernului Republicii Socialiste România, deputat în Marea Adunare Națională; președintele Consiliului Național al Științei și Învățământului, președinte al Consiliului Științific al Institutului Central de Chimie; doctor inginer în chimie, membru al Academiei Republicii Socialiste România.

Elena Ceaușescu s-a născut la 7 ianuarie 1919, în comuna Petrești, județul Dîmbovița. A intrat în mișcarea muncitorească în anii dinaintea celui de-al doilea război mondial, îndeplinind sarcini de răspundere, în condiții de ilegalitate, în cadrul organizației revoluționare de tineret — Uniunea Tineretului Comunist — și al sindicatelor. A făcut parte din conducerea locală a Comitetului de organizare a tineretului din Capitală, în calitate de secretar al unui sector al Uniunii Tineretului Comunist. Din anul 1937 este membru al Partidului Comunist Român. În cursul perioadei de mari transformări sociale inaugurate de victoria Revoluției de eliberare socială și națională, antifascistă și antiimperialistă din august 1944 a desfășurat o rodnică activitate politică, educativă și organizatorică în cadrul organizațiilor revoluționare de tineret și femei, fiind aleasă membru al Comitetului Central al Uniunii Tineretului Comunist. A absolvit cursurile Facultății de chimie industrială a Institutului Politehnic din București iar în anul 1967 a obținut titlul științific de doctor inginer cu teza *Polimerizarea stereospecifică a izoprenului*. A îndeplinit funcția de director al Institutului de Cercetări Chimice, iar apoi pe cea de director general al Institutului Central de Chimie (1970—1980). La Conferința Națională a Partidului Comunist Român din 19—21 iulie 1972 a fost aleasă membru al Comitetului Central al P.C.R. (realeasă la Congresele al XI-lea, din 25—28 noiembrie 1974, al XII-lea, din 19—23 noiembrie 1979 și al XIII-lea, din 19—22 noiembrie 1984). Plenara C.C. al P.C.R. din 18 – 19 iunie 1973 a ales-o membru al Comitetului Executiv al C.C. al P.C.R. La Congresul al XI-lea al P.C.R. a fost aleasă membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R. (realeasă la Congresele al XII-lea și al XIII-lea ale partidului). De la Congresul al XI-lea al P.C.R. este, de asemenea, membru al Biroului Permanent al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R. În anul 1974, drept recunoaștere a excepționalelor sale merite științifice, a fost aleasă membru al Academiei Republicii Socialiste România. În 1972 a devenit membru al Biroului Executiv al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, iar în 1979, președinte al acestui organ de partid și de stat. În 1985, primul Congres al Științei și Învățământului a desemnat-o în funcția de președinte al Consiliului Național al Științei și Învățământului. În această calitate, coordonează întreaga activitate de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică, introducere a progresului tehnic, precum și pe tărîmul educației și învățământului din România. În martie 1980, Marea Adunare Națională a ales-o prim viceprim-ministru al Guvernului (realeasă în mai 1982 și în martie 1985). În decembrie 1982 a fost aleasă vicepreședinte al Consiliului suprem al Dezvoltării Economice și Sociale. În îndeplinirea funcțiilor sale oficiale a conlucrat cu numeroase personalități ale vieții politice, științifice și culturale din întreaga lume. A îndeplinit înalte misiuni de stat în cadrul vizitelor oficiale pe care președintele Nicolae Ceaușescu le-a efectuat în țări din Europa, Asia, Africa, America de Nord și de Sud. Este căsătorită cu Nicolae Ceaușescu și are trei copii: Valentin, Elena-Zoe și Nicu. Concomitent cu activitatea în domeniul social-politic, se preocupă intens de perfecționarea structurilor organizatorice, sporirea eficienței economice și realizarea unor înalți indici calitativi în domeniul cercetării științifice și dezvoltării tehnologice. În calitate de președinte al Consiliului Național al Științei și Învățământului, asigură conducerea, organizarea și îndrumarea activității institutelor centrale de cercetare și academiilor de profil, a institutiilor de învățământ superior, a tuturor formelor de educație și învățământ, precum și cooperarea acestora cu producția. Pe baza orientărilor stabilite de conducerea P.C.R., a adus o contribuție substanțială la elaborarea Programelor-directivă și a celorlalte programe privind cercetarea științifică, dezvoltarea tehnologică, introducerea progresului tehnic, orientarea procesului instructiv-educativ și dezvoltarea învățământului adoptate de Congresele al XII-lea și al XIII-lea ale partidului. Desfășoară o intensă activitate în sfera cooperării științifice internaționale, fiind larg cunoscută și prețuită în rîndul oamenilor de știință din numeroase țări ale lumii. Ca apreciere a meritelor sale pe tărîm științific a fost desemnată membru de onoare al Societății Internaționale de Chimie Industrială, Franța, 1970; membru activ al Academiei de Științe din New York, 1973; membru de onoare al Colegiului Chimiștilor și Inginerilor Chimiști din Costa Rica, 1973; membru de onoare al Consiliului Universitar și al Consiliului de Conducere al Universității Centrale din Ecuador, 1973; membru de onoare al Institutului Ecuadorian de Științe Naturale, 1973; membru de onoare al Școlii de Știință a Informaticii din cadrul Universității Naționale de Inginerie din Lima, Perú, 1973; membru de onoare al Institutului American al Chimiștilor (A.I.C.), 1973; Doctor honoris causa al Universității din Buenos Aires, 1974; Doctor honoris causa al Universității de Sud-Bahia Blanca, Argentina, 1974; Doctor honoris causa al Universității Feminine din Manila, Filipine, 1975; membru de onoare al Societății de Chimie din Mexic, 1975; Doctor honoris causa al Universității din Yucatán, Mexic, 1975; profesor universitar extraordinar al Universității Naționale Autonome din Mexic, 1975; Doctor honoris causa în științe al Universității din Teheran, 1975; membru de onoare al Societății de Știință a Polimerilor, Japonia, 1975; membru corespondent al Academiei din Atena, 1976; distinsă cu placheta de argint a Facultății de Științe din Kuwait, 1976; membru de onoare al Academiei de Arte și Științe din Ghana, 1977; membru asociat al Institutului Egiptului, 1977; membru de onoare al Academiei de Științe din statul Illinois, S.U.A., 1978; membru (Fellow) al Institutului Regal de Chimie din Londra, 1978; profesor honoris causa al Institutului Politehnic al Londrei Centrale, 1978; membru titular și membru al Comitetului de Onoare al Academiei Europene de Științe, Arte și Litere, Paris (1981); Doctor honoris causa al Universității Tehnice pentru Orientul Mijlociu, Ankara, 1983; Doctor honoris causa al Universității din Malta, 1983; Doctor honoris causa în științe al Universității Quad-i-Azam, Islamabad, 1984. Distinsă cu titlul de onoare suprem de Erou al Republicii Socialiste România (1981) și Erou al Muncii Socialiste (1971), ordinul Victoria Socialismului (1974), ordinul Steaua Republicii Socialiste România, clasa I (1979); de asemenea i s-au decernat medalia de aur cu placheta a Institutului pentru Problemele unei Noi Ordini Economice Internaționale (1980), medalia de aur „Marie Curie" și medalia de aur jubiliară a Institutului de Relații Internaționale din Roma (1980); insigna de aur a Academiei Europene de Științe, Arte și Litere (1981), precum și alte titluri, ordine și diplome onorifice. Din 1981 este președinte al Comitetului Național Român „Oamenii de Știință și Pacea" și președinte al Biroului Executiv al Comitetului. În cadrul activității sale științifice, Elena Ceaușescu a realizat cercetări fundamentale și a adus contribuții de seamă în domeniul chimiei și tehnologiei compușilor macromoleculari de sinteză. A elaborat studii asupra: polimerizării stereospecifice a izoprenului; stabilirii unor metode de purificare a monomerilor și solvenților utilizați la obținerea de compuși macromoleculari prin diferite sisteme de polimerizare stereospecifică, în emulsie și prin policondensare; sinteza unor plastifianți care intră în componența amestecurilor de policlorură de vinil. Sub conducerea sa, cercetarea românească a înregistrat succese remarcabile, realizînd numeroase tehnologii originale, brevetate în țară și peste hotare: sinteze de monomeri, procedeul de hidrotratare a uleiurilor în scopul obținerii de uleiuri de motoare

cu caracteristici superioare; intermediari și auxiliari pentru industria materialelor plastice și a cauciucului; tehnologii de obținere a unor polimeri cu proprietăți speciale, procedee de prelucrare a materialelor plastice pentru obținerea articolelor tehnice și bunurilor de larg consum; tehnologii proprii, aplicabile în sinteza de coloranți, medicamente, produse fitofarmaceutice și detergenți; catalizatori de diverse tipuri; îngrășăminte complexe; tehnologii legate de chimizarea petrolului; procedee de fabricare a articolelor tehnice de cauciuc; substanțe de înaltă puritate. Sub directa sa conducere au fost efectuate cercetări extinse și de mare diversitate în domeniul compușilor macromoleculari. Rezultate valoroase au fost obținute în studiul unor polimeri și copolimeri din clasa elastomerilor sintetici, ce contribuie la aprofundarea cunoștințelor teoretice din domeniu, alcătuind totodată baza creării industriei românești de cauciuc sintetic. Alături de procedeele tehnice de polimerizare, lucrările conțin importante îndrumări și soluții privind selectarea sistemelor catalitice și caracterizarea structurală a polimerilor prin metode moderne de analiză. În urma cercetărilor efectuate împreună cu colectivul de sub conducerea sa, a obținut brevetarea unui important număr de invenții: procedeu și instalație pentru polimerizarea și copolimerizarea dirijată a diolefinelor conjugate (1960); procedeu și instalație pentru obținerea polimerilor din soluțiile de polimeri (1962), transformată ulterior (1965) într-un procedeu cu flux continuu; procedeu pentru polimerizarea izoprenului diluat (1964); procedeu de obținere a copolimerilor butadienei cu stiren și derivați ai acestuia (1969); procedeu pentru purificarea izoprenului (1970); procedeu pentru separarea și purificarea izoprenului din amestecul de hidrocarburi cu 5 atomi de carbon al benzinelor de piroliză (1971); procedeu pentru obținerea poliesterilor (1972); procedeu pentru separarea și purificarea izoprenului din benzinele de piroliză (1978); procedeu pentru polimerizarea stereospecifică a izoprenului în vederea obținerii cauciucului cis-1,4-poliizoprenic (1978); procedeu pentru polimerizarea stereospecifică a izoprenului (1979); procedeu pentru prelucrarea reziduurilor de litiu (1980); procedeu pentru purificarea butadienei pentru polimerizări anionice (1980); procedeu pentru sinteza bloc-copolimerilor butadienstirenici (1980); procedeu pentru condiționarea bloc-copolimerilor butadienstirenici (1980); procedeu pentru sinteza polimerilor prin mecanism anionic (1980); procedeu pentru obținerea polibutadienei (1981); procedeu pentru sinteza terpolimerilor (1981); procedeu pentru sinteza polibutadienei fără curgere la rece (1981); procedeu pentru sinteza tribloc-copolimerilor (1982); procedeu pentru sinteza polimerilor și copolimerilor prin mecanism anionic (1982); metodă de separare a cauciucului cis-1,4-polibutadienic din soluție (1983); copolimeri butadien-stirenici pentru aditivarea bitumurilor (1983); procedeu de obținere a unor complecși catalitici pe bază de clorură de aluminiu, utilizați la polimerizarea cationică a amestecurilor de diene și olefine (1984); procedeu continuu pentru obținerea de rășini alifatice prin polimerizarea cationică (1984); procedeu pentru obținerea poliesterilor (1984); instalație de polimerizare a cicloolefinelor (1984); procedeu pentru polimerizarea ciclopentenei obținută din fracția C_5 (1984); procedeu pentru polimerizarea ciclopentenei (1984); procedeu pentru sinteza tribloc-copolimerilor butadien-stirenici elastomeri termoplastici (1984); procedeu pentru sinteza bloc-copolimerilor elastomeri termoplastici (1984); procedeu continuu pentru sinteza bloc-copolimerilor elastomeri termoplastici (1985). Rezultatele cercetărilor sale științifice au fost prezentate la simpozioane și congrese naționale și internaționale, au fost publicate în reviste de specialitate, în monografii și volume de sinteză apărute în edituri din țară și din străinătate: *Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari*, Editura Academiei R. S. România, București, 1974 (în limbile română și engleză), precum și în edițiile publicate în editurile Schriftenreihe Wissenschaft und Technik, Darmstadt, 1977 (germană), Ekdoteis „Aimos", Atena, 1979 (greacă), Sugar Edizioni, Milano, 1980 (italiană); *Polimerizarea stereospecifică a izoprenului*, Editura Academiei R. S. România, București, 1979 (română), precum și în editurile „G. Pnevmatikos", Atena, 1980 (greacă), „Himlia", Moscova, 1981 (rusă), „Pergamon Press", Londra, 1983 (engleză), „B. R. Grüner", Amsterdam, 1984 (olandeză), „Edimez", Roma, 1984 (italiană), „Kobunsha", Tokyo, 1984 (japoneză), „Universidad Nacional Autónoma de Mexico", Mexico, 1984 (spaniolă), „Science", Beijing, 1984 (chineză); *Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari*, Editura Academiei R. S. România, 1981 (română), precum și în editurile „Editex", Atena, 1982, „Edimez", Roma, 1983 (italiană), „Himlia", Moscova, 1983 (rusă), „Pergamon Press", Londra, 1984 (franceză), „Science", Beijing, 1984 (chineză); *Cercetări în domeniul chimiei și tehnologiei polimerilor*, Editura Academiei R. S. România, 1983 (română), precum și în editurile „Bande Edizioni", Roma, 1985 (italiană), „Editex", Atena, 1985 (greacă). Sub coordonarea tovarășei acad. dr. ing. Elena Ceaușescu este în curs de elaborare *Enciclopedia de Chimie*, din care a apărut vol. I, în Ed. Științifică și Enciclopedică, 1983. Dintre articolele publicate în ultimii ani menționăm: *On the polymerization of unsaturated C_2-hydrocarbons with aluminium chloride complexes* (R), în *Acta Polymerica*, 34, nr. 11, 12, 1983; *Kinetic studies on the ring opening polymerization of cyclopentene* (R), în *Acta Polymerica*, 34 nr. 11, 12, 1983; *Some aspects of initiation and molecular weight distribution in the anionic polymerization of styrene*, în *Acta Polymerica*, 34, nr. 11, 12, 1983; *A kinetic scheme for styrene initiation with n-butyllithium*, în *Acta Polymerica*, 35, nr. 1, 1984; *Dilute block copolymer systems. Properties of oil-extended butadienestyrene block copolymers*, în *Pure and Applied Chemistry* 56, nr. 3, 1984; *Dilute block copolymer systems III. Hardness of oil-extended butadiene-styrene block copolymers*, în *Revue Roumaine de Chimie*, 29, nr. 1, 1984; *The reinforcing effect of rubber modification with nitroso derivatives*, în *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, vol. A22, nr. 5—7, 1985; *Diene rubber modification using thiol-type derivatives*, în *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, vol. A22, nr. 5—7, 1985; *Reactions of halogen-containing polybutadienes with organolithium compounds*, în *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, vol. A22, nr. 5—7, 1985; *Ring-opening polymerization of cyclo-olefins*, în *Plenary and Invited Lectures IUPAC Macro'83*, part I, Bucharest-Romania, 1985; *ESR investigation of the interaction between WCl_6-based catalyst and cyclo-olefins*, în *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 28, 1985; *New aspects of the mechanism of the ring-opening polymerization of cyclo-olefins*, în Journal of Molecular Catalysis, vol. 28, 1985; *New aspects of the ring-opening polymerization of cyclo-olefins*, în *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, vol. A22, nr. 5—7, 1985; *Dilute block copolymer systems*, în *Plenary and Invited Lectures IUPAC Macro'83*, part I, Bucharest-Romania, 1985; *Thermoxidative resistance of modified rubbers with thiol derivates*, comunicare la Primul microsimpozion privind „Îmbătrînirea cu ozon a materialelor plastice, cauciucurilor, vulcanizatelor și compușilor model", Sofia, R. P. Bulgaria, 14—18 mai 1984; *ESR studies on WCl_6-cyclopentene systems*, comunicare la al 23-lea Congres AMPERE, Zürich, Elveția, 1—10 sept. 1984; *New studies on the mechanism of ring-opening polymerization of cycloolefins*, comunicare la al 4-lea Simpozion internațional de cataliză omogenă, Leningrad, U.R.S.S., 24—28 sept. 1984; *ESR and UV-VIS spectroscopic studies of catalytic complexes for ring-opening polymerization of cycloolefins*, comunicare la al 4-lea Simpozion internațional de cataliză omogenă, Leningrad, U.R.S.S., 24—28 sept. 1984; *ESR studies on molecular motions in polypentenamer*, comunicare la SCA 85, al 7-lea Colocviu specializat AMPERE, București, România, 9—13 sept. 1985; *The use of the fission track method for investigations of the polymers thermoxidation*, comunicare la Microsimpozionul „Thermoxidation of polymers", Budapesta, R. P. Ungară, 9—14 sept. 1985; comunicări la Microsimpozioanele ICECHIM, București, 27—28 ian. 1984 și 25—26 ian. 1985.

CEFALINE, lipide fosforate complexe şi anume monoaminofosfatide, conţinînd în structură un triol (glicerol), acizi graşi (palmitic, stearic, oleic, linolic, linolenic, arahidonic), o moleculă de acid ortofosforic şi o bază azotată. În funcţie de baza azotată se deosebesc lecitine (baza azotată colina) sau cefaline (baza azotată etanolamina sau serina). Există diverse cefaline şi lecitine după natura acizilor graşi nesaturaţi componenţi ai structurii lor. **C.** sînt larg răspîndite în natură, se găsesc în proporţie mare în creier dar şi în inimă şi ficat, iar în cantităţi mai mici în seminţe oleaginoase (soia, floarea soarelui, rapiţă). Există sub forma izomerilor alfa şi beta după carbonul la care este substituit acidul ortofosforic, respectiv esterul alfa-glicerofosforic (**1**) sau esterul beta-glicerofosforic (**2**).



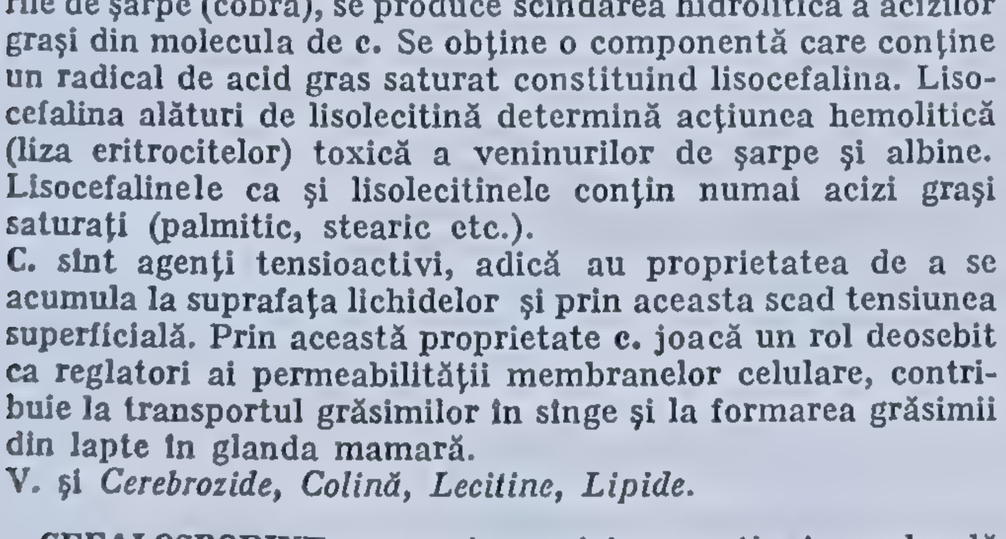
C. sînt substanţe de consistenţa cerii, albe-gălbui, higroscopice. Formează soluţii coloidale în apă datorită caracterului lor de ioni bipolari. Sînt solubile în eter şi insolubile în alcool etilic. Sub acţiunea lecitinazelor, enzime existente în veninurile de şarpe (cobra), se produce scindarea hidrolitică a acizilor graşi din molecula de **c.** Se obţine o componentă care conţine un radical de acid gras saturat constituind lisocefalina. Lisocefalina alături de lisolecitină determină acţiunea hemolitică (liza eritrocitelor) toxică a veninurilor de şarpe şi albine. Lisocefalinele ca şi lisolecitinele conţin numai acizi graşi saturaţi (palmitic, stearic etc.).

C. sînt agenţi tensioactivi, adică au proprietatea de a se acumula la suprafaţa lichidelor şi prin aceasta scad tensiunea superficială. Prin această proprietate **c.** joacă un rol deosebit ca reglatori ai permeabilităţii membranelor celulare, contribuie la transportul grăsimilor în sînge şi la formarea grăsimii din lapte în glanda mamară.

V. şi *Cerebrozide, Colină, Lecitine, Lipide.*

CEFALOSPORINE, compuşi organici ce conţin în moleculă sistemul biciclic cefem (I), format dintr-o dihidrotiazină ortocondensată cu o azetidinonă (betalactamă). Termenul de **c.** a fost folosit în trecut şi pentru compuşi cu structură „necefalosporinică": **c.** N (pentru penicilina D), **c.** P (pentru un complex de substanţe naturale în care componentul principal **c.**P_1 are o structură stereoidică). În funcţie de proveniență, **c.** pot fi clasificate în **c.** naturale şi **c.** semisintetice.

C. *naturale* sînt metaboliţi secundari ai unor microorganisme — fungi şi actinomicete — şi se diferenţiază prin natura radicalilor R^1, R^2 şi R^3 (II), determinaţi la rîndul lor de microorganismul producător.



I II

1. Structura cefalosporinelor.

importante din punct de vedere practic sînt **c.** C şi cefamicina C, în structura cărora R^1 este un rest de acid D(—)alfa aminoadipic (tabelul 1).

Tabelul 1

Cefalosporine naturale

Denumirea	R^2	R^3	Microorganism producător	Anul izolării
Cefalosporină C	$-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	—H	*Cephalosporium acremonium*	1953
Cefamicină C	$-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$	$-OCH_3$	*Streptomyces clavuligerus, streptomices lipmanii*	1971

Producătorul de **c.**C a fost izolat în 1945 de C.Brotzu în Sardinia, iar **c.**C a fost obţinută şi caracterizată din punct de vedere fizico-chimic de E. P. Abraham şi G. G. F. Newton la Oxford.

C. *de semisinteză* sînt compuşi rezultaţi prin modificarea structurii **c.** sau penicilinelor naturale, cu scopul de a obţine antibiotice valoroase. S-au realizat mii de **c.** de semisinteză, în special prin schimbarea radicalilor R^1, R^2, R^3. Aceste transformări au devenit posibile după obţinerea acidului 7-aminocefalosporanic (v. şi *7-Aminocefalosporanic, acid ~*) prin hidroliza **c.**C (1962).

În tabelul 2 sînt prezentate cîteva **c.** de semisinteză reprezentative.

Proprietăţi fizico-chimice. **C.** sînt substanţe solide, de culoare albă, greu solubile în apă. Solubilitatea în solvenţi organici variază cu natura radicalilor R^1, R^2, R^3, dar în general nu sînt solubile în derivaţi petrolieri.

Sărurile de sodiu şi cele de potasiu sînt foarte solubile în apă, solubile în alcooli inferiori, puţin sau greu solubile în alcooli superiori (0,1—1 mg/ml), acetonă, acetat de etil, practic insolubile în eteri, cloroform. **C.** amfotere sînt uşor solubile în dimetilformamidă. **C.** şi sărurile lor manifestă tendinţa de a forma solvaţi — în special hidraţi. Spectrul de absorbţie în UV prezintă o bandă caracteristică aproape de 230 nm, atribuită legăturilor $O{=}C{-}\tilde{N}{-}C{=}C{-}$.**C.** în care poziţia 3-acetoximetil este substituită cu un tiol heterociclic (cefazolină, cefamandol ş.a.) şi prezintă un maxim de absorbţie la 270 ± 2 nm.

Datorită legăturii betalactamice, **c.** prezintă o bandă de absorbţie intensă în spectrul IR, în regiunea 1760—1790 cm^{-1}.

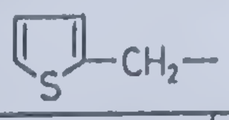
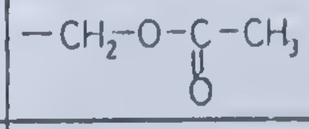
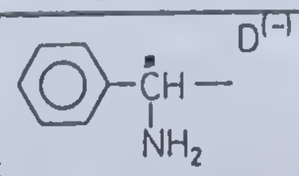
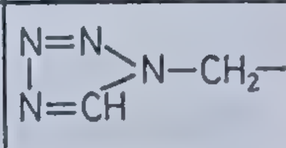
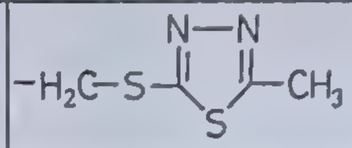
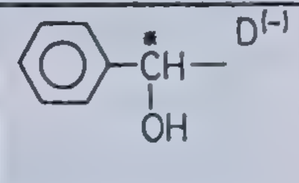
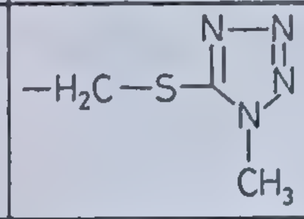
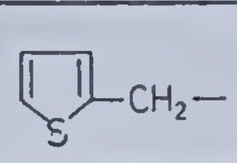
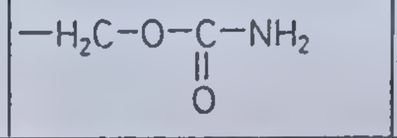
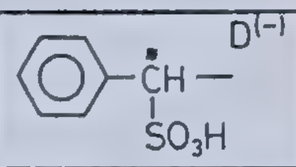
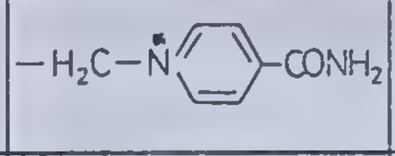
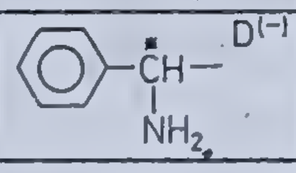
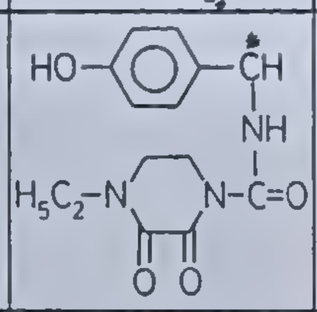
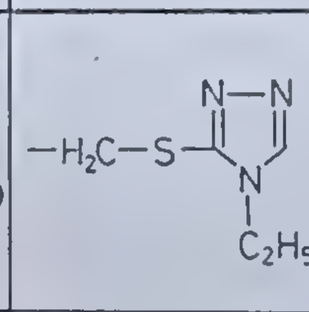
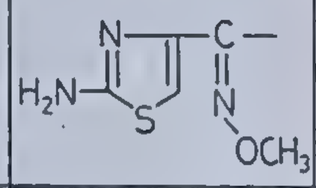
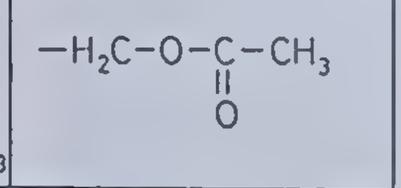
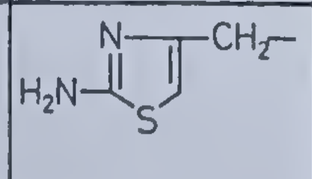
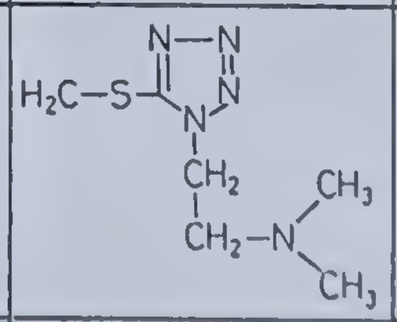
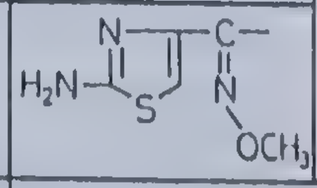
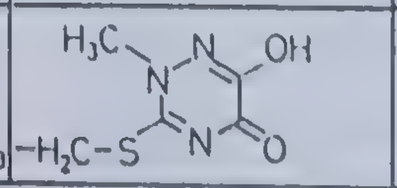
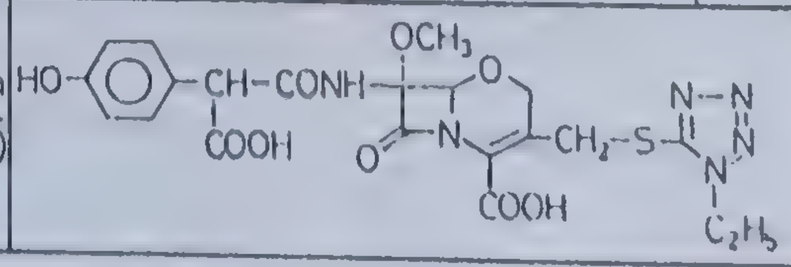
C. sînt acizi de tărie mijlocie (datorită grupării carboxil din poziţia 4), valorile constantei de disociere pK_a variind între 1,75 (la acid 7-aminocefalosporanic) şi 4,6 (la cefaloglicină), funcţie de natura radicalilor R^1 şi R^2.

Principalele părţi ale moleculei de **c.** susceptibile de modificări chimice cu implicaţii practice sînt următoarele:
legătura C—N din ciclul betalactamic; gruparea 7-amino; radicalul R^3; gruparea 4-carboxil; dubla legătură $C_3-C_4(\Delta_3)$; radicalul R^3.

a) Legătura C—N din ciclul betalactamic este mult mai reactivă decît cea din amidele obişnuite, de aceea, **c.** sînt atacate uşor de reactanţi nucleofili (Nu^-) sau cefalosporin-betalactamaze (fig. 2). Desfacerea legăturii betalactamice (v. *Antibiotice*) are ca efect pierderea acţiunii antibacteriene şi se produce uşor sub influenţa bazelor sau acizilor tari (de aproape 500 de ori mai uşor decît la o amidă aciclică implicînd o amină cu aceeaşi bazicitate).

Tabelul 2

Cefalosporine de semisinteză utilizate ca antibiotice (II)

Nr. crt.	Denumirea	R^1	R^2	R^3	Anul descoperirii
1	Cefalotină			H	1962
2	Cefalexină		$-CH_3$	H	1967
3	Cefacetril	$NC-CH_2-$	$-CH_2-OCOCH_3$	H	
4	Cefazolină			H	1970
5	Cefamandol			H	1971
6	Cefoxitin			$-OCH_3$	1971
7	Cefsulodin			H	1972
8	Cefaclor		$-Cl$	H	1974
9	Cefoperazonă			H	1976
10	Cefotaxim			H	1976
11	Cefotiam			H	1974
12	Ceftriaxon			H	1978
13	Moxalactam (oxadetiacefalosporină)				1976

Notă: R^1, R^2, R^3 se referă la structura (II).

Fig. 2. Reacţii ale cefalosporinelor.

b) Gruparea 7-acilamido din c. naturale poate fi hidrolizată la gruparea 7-amino corespunzătoare, prin dezacilare enzimatică sau chimică (v. *7-Aminocefalosporanic, acid* ~). Prin acilarea ulterioară cu acizi sau derivaţi reactivi ai acestora s-a obţinut o mare varietate de c., din care cîteva zeci au aplicaţii terapeutice (antibiotice cu spectru larg). Alchilarea, eliminarea sau substituirea cu halogen, hidroxil etc. a grupei 7-amino are ca efect pierderea sau diminuarea activităţii antibacteriene a compuşilor rezultaţi.

c) La c. C, radicalul R^2 este o grupare acetoximetil (tabelul 1) care prin hidroliză acidă blîndă sau cu esteraze scindează restul acetil şi produce 3-metil alcoolul corespunzător (III). Acesta se acilează cu dificultate, dar lactonizează în condiţii acide şi anhidre. Lactona (IV) se obţine şi la tratare cu acizi tari (fig. 3) şi este mult mai puţin activă biologic decît c. corespunzătoare. Prin hidrogenare catalitică (paladiu pe cărbune) gruparea 3-acetoximetil se transformă în grupare 3-metil (V). Orice agent nucleofil B^- cu o nucleofilie mai mare decît a oxigenului substituie gruparea 3-acetoxi. S-au folosit ca reactanţi nucleofili piridina, compuşii cu sulf bivalent (tiouree, tiocarbamaţi, xantaţi, tioli heterociclici), amine terţiare, azide şi s-au obţinut c. (VI) mai stabile, cu acţiune antibacteriană mai puternică sau cu proprietăţi farmacologice mai favorabile.

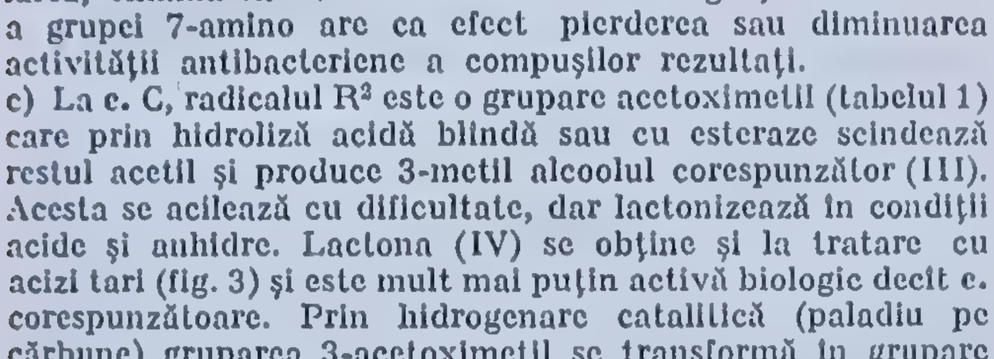


Fig. 3. Reacţii ale cefalosporinelor.

d) Gruparea 4-carboxil din c. poate fi transformată în esteri, amide sau eliminată, dar compuşii rezultaţi sînt în general mai puţin activi biologic în comparaţie cu cei de plecare. Transformarea în ester se utilizează ca mijloc de protecţie a grupei 4-carboxil, cînd alte părţi ale moleculei sînt implicate în reacţie sau pentru a realiza esteri uşor hidrolizabili *in vivo*, cu absorbţie mărită la administrare orală.

e) Legătura dublă $C_3—C_4$ are o mare importanţă pentru acţiunea antibacteriană a c. Izomerizarea în poziţia $C_2—C_3$ (Δ_2c.) sau hidrogenarea la compuşi cefam are loc cu pierderea activităţii antibacteriene. Izomerizarea are loc în mediu anhidru, în prezenţa aminelor terţiare, mai uşor atunci cînd gruparea 4-carboxil este esterificată.

f) Înlocuirea atomului de hidrogen de la carbonul C_7 — prin diverse procedee chimice sau prin biosinteză — a fost realizată cu scopul de a mări rezistenţa c. la inactivarea enzimatică. O dată cu această substituţie are loc şi o diminuare a acţiunii antibacteriene, dar în anumite cazuri (cefoxitin, moxalactam) diminuarea de activitate este puţin importantă, iar c. rezultate sînt practic insensibile la betalactamaze. Oxidarea atomului de sulf, substituţia la atomul de carbon din poziţia 2 sînt alte reacţii efectuate în clasa c., dar compuşii rezultaţi au acţiune antibacteriană diminuată sau sînt inactivi.

Proprietăţi biologice ale c. (relaţii între structura chimică şi acţiunea antibacteriană). S-au preparat mii de c. semisintetice şi o mare varietate de analogi nucleari (prin sinteză), ceea ce a permis stabilirea unor corelaţii între structura chimică şi acţiunea biologică. Aceste observaţii indică menţinerea acţiunii antibacteriene chiar şi atunci cînd se fac modificări importante în legăturile atomilor ce formează ciclul betalactamic, dar se păstrează o anumită configuraţie sterică. În general, modificările care măresc stabilitatea ciclului betalactamic reduc activitatea antibacteriană. Reactivitatea mărită a ciclului betalactamic este corelată cu capacitatea sa de a reacţiona cu anumite enzime responsabile de sinteza peretelui celular bacterian. De aici rezultă şi importanţa factorilor sterici care influenţează capacitatea c. de a se combina cu centrul activ al enzimelor şi posibilitatea de a penetra peretele celular.

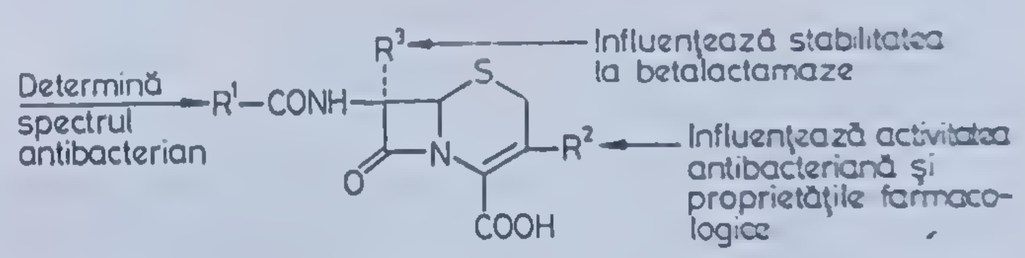


Fig. 4. Efectul substituenţilor R^1, R^2, R^3 asupra acţiunii biologice a cefalosporinelor.

În fig. 4 se prezintă principalele modificări ale moleculei de c. şi efectul lor biologic. Înlocuirea atomului de hidrogen de la C_7 cu o grupare $—OCH_3$ (în 7-metoxicefalosporine) şi deplasarea nucleofilă a grupei 3-acetoxi cu tioli heterociclici) (fig. 5) are ca efect o scădere a acţiunii faţă de bacteriile Gram-pozitive, dar se observă o potenţare a activităţii faţă de bacteriile Gram-negative şi o îmbunătăţire a proprietăţilor farmacocinetice a produselor rezultate. Funcţie de proprietăţile lor biologice, c. au fost clasificate în trei generaţii (tabelul 3).

Obţinere. **C.** ***naturale.*** C. C se produce prin cultivarea submersă a unei tulpini de *Cephalosporium acremonium* înalt productive şi se izolează din lichidul de cultură filtrat, cu ajutorul unor răşini absorbante şi schimbătoare de ioni sau prin extracţie lichid-lichid (după acilarea grupei amino din catena laterală). Produsul finit este sarea de sodiu sau o sare de zinc şi nu are utilizări terapeutice. Deşi mecanismul formării prin biosinteză a nucleului cefem nu este elucidat la nivel molecular, s-au obţinut informaţii experimentale relevante, care implică următoarele faze:

acid *L*-alfa-aminoadipic $\xrightarrow[2)\ \text{L-valină}]{1)\ \text{L-cisteină}}$

⟶ (L-alfa-aminoadipil)-L-cisteinil-D-valină(LLD-Tripeptid) ⟶ Izopenicilină N ⟶ Penicilină N ⟶ 3 Dezacetoxicefalosporină C ⟶ 3-dezacetilcefalosporină C ⟶ Cefalosporină C.

Tabelul 3

Generaţii de cefalosporine

Generaţia	Reprezentanţi cu importanţă clinică	Caracteristici biologice
I	Cefalotină Cefacetril Cefazolină	Active faţă de bacterii Gram-pozitive şi faţă de unele Gram-negative Sensibile la betalactamaze
a II-a	Cefamandol Cefotiam	Spectru antibacterian larg Moderat sensibile la betalactamaze
a III-a	Cefotaxim Ceftriaxon Moxalactam	Spectru antibacterian foarte larg Rezistente la betalactamaze Moderat active faţă de bacterii Gram-pozitive

Enzimele care utilizează acidul L-alfa-aminoadipic în biosinteza c. C nu prezintă specificitate absolută şi de aceea adăugarea ca precursor a acestui acid nu a dus la nivele înalte de biosinteză a c.C.

C. *de semisinteză* pot fi obţinute pe trei căi :

a) prin acilarea acidului 7-aminocefalosporanic (rezultat prin hidroliza c. C), cu sau fără substituirea grupei 3-acetoximetil sau a atomului de hidrogen de la C_7 ; b) din penicilinele naturale, prin transformarea ciclului tiazolidinic specific penicilinelor în ciclul dihidrotiazinic caracteristic derivaţilor cefem ; c) prin sinteză totală.

a) Pentru acilarea acidului 7-aminocefalosporanic s-a utilizat o gamă diversă de acizi organici, transformaţi în forme uşor reacţionabile, cum sînt : clorurile acide, anhidridele, esterii, aducţi cu diciclohexilcarbodiimida. În vederea reacţiei de acilare, acidul 7-aminocefalosporanic sau acizii cefalosporanic modificaţi în poziţia 3 şi 7 se dizolvă ca săruri de sodiu în solvenţi apoşi ori ca săruri de amine terţiare sau esteri uşor hidrolizabili (sililesteri) la gruparea 4-carboxil, în solvenţi anhidri, funcţie de stabilitatea agentului cu care urmează să se facă acilarea. S-au realizat c. de semisinteză şi prin transacilare sau prin acilare, folosind enzime parţial purificate sau purificate şi fixate pe răşini sau celuloză. Substituirea grupei 3-acetoxi cu tioli heterociclici a făcut posibilă obţinerea unor antibiotice valoroase, cum sînt : cefazolină, cefamandol, ceftriaxon. Substituţia s-a realizat fie anterior, fie după acilarea grupei 7-amino din acidul 7-aminocefalosporanic. Reacţia de deplasare nucleofilă a grupei 3-acetoxi poate avea loc în mediu apos sau în solvenţi organici anhidri, cum ar fi nitrometan, acetonitril, dicloroetan, anterior sau după acilarea grupei 7-amino din acidul 7-aminocefalosporanic. În fig. 5 se prezintă obţinerea cefazolinei.

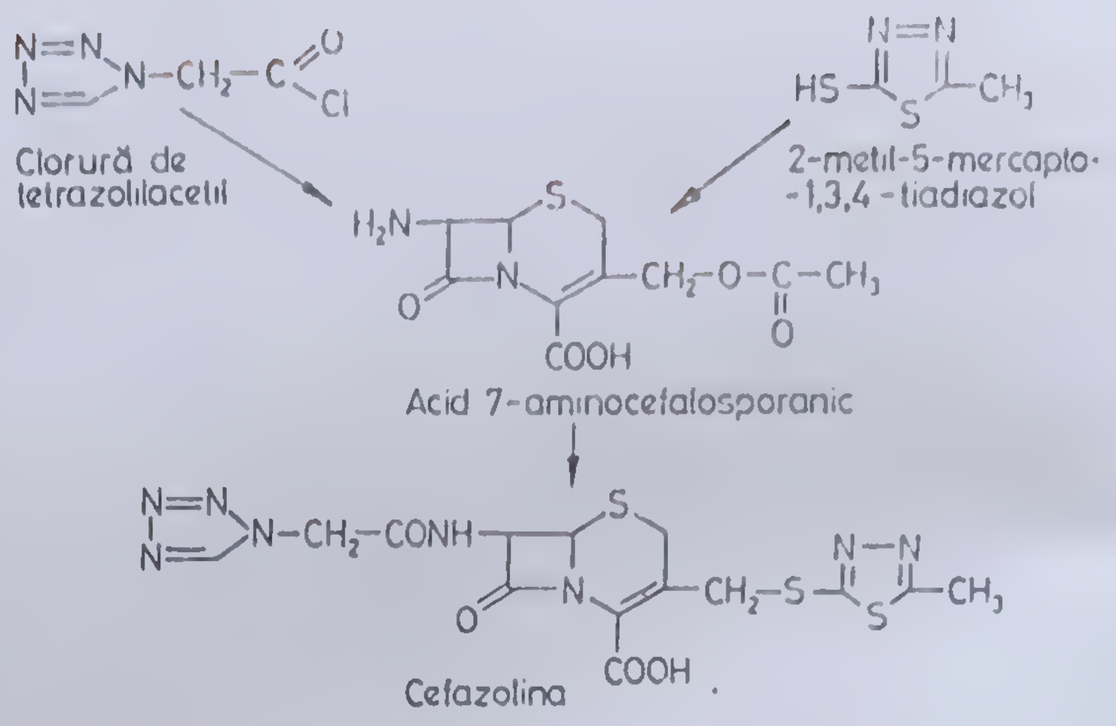


Fig. 5. Prepararea cefazolinei.

b) Similitudinea structurală şi obţinerea relativ uşoară şi ieftină a penicilinelor, comparativ cu c. naturale, au condus la un nou procedeu de obţinere industrială a c. de semisinteză. Astfel, încălzind sulfoxidul unui ester al fenoximetil penicilinei, în prezenţa unui deshidratant, s-a obţinut dezacetoxicefalosporina corespunzătoare (fig. 6).

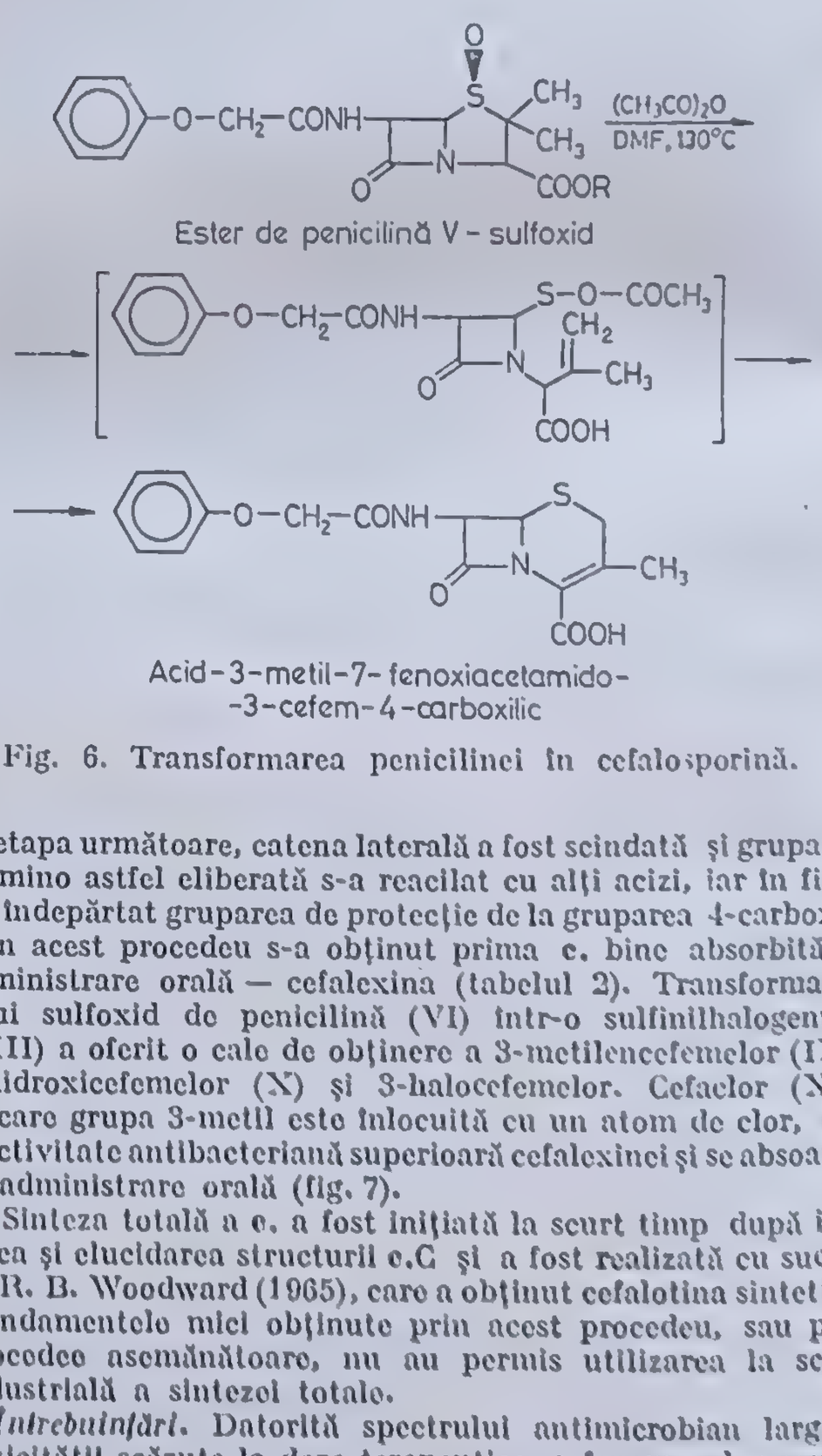


Fig. 6. Transformarea penicilinei în cefalosporină.

În etapa următoare, catena laterală a fost scindată şi gruparea 7-amino astfel eliberată s-a reacilat cu alţi acizi, iar în final s-a îndepărtat gruparea de protecţie de la gruparea 4-carboxil. Prin acest procedeu s-a obţinut prima c. bine absorbită la administrare orală — cefalexina (tabelul 2). Transformarea unui sulfoxid de penicilină (VI) într-o sulfinilhalogenură (VIII) a oferit o cale de obţinere a 3-metilencefemelor (IX), 3-hidroxicefemelor (X) şi 3-halocefemelor. Cefaclor (XI), în care grupa 3-metil este înlocuită cu un atom de clor, are o activitate antibacteriană superioară cefalexinei şi se absoarbe la administrare orală (fig. 7).

c) Sinteza totală a c. a fost iniţiată la scurt timp după izolarea şi elucidarea structurii c.C şi a fost realizată cu succes de R. B. Woodward (1965), care a obţinut cefalotina sintetică. Randamentele mici obţinute prin acest procedeu, sau prin procedee asemănătoare, nu au permis utilizarea la scară industrială a sintezei totale.

Întrebuinţări. Datorită spectrului antimicrobian larg, a toxicităţii scăzute la doze terapeutice, a fenomenelor secundare reduse ca incidenţă şi importanţă, c. sînt antibiotice valoroase, mult utilizate în terapia antiinfecţioasă modernă. Sînt eficiente în tratarea infecţiilor căilor respiratorii şi urinare, a ţesuturilor moi, cu bacterii Gram-pozitive şi Gram-negative sensibile sau rezistente la penicilină.

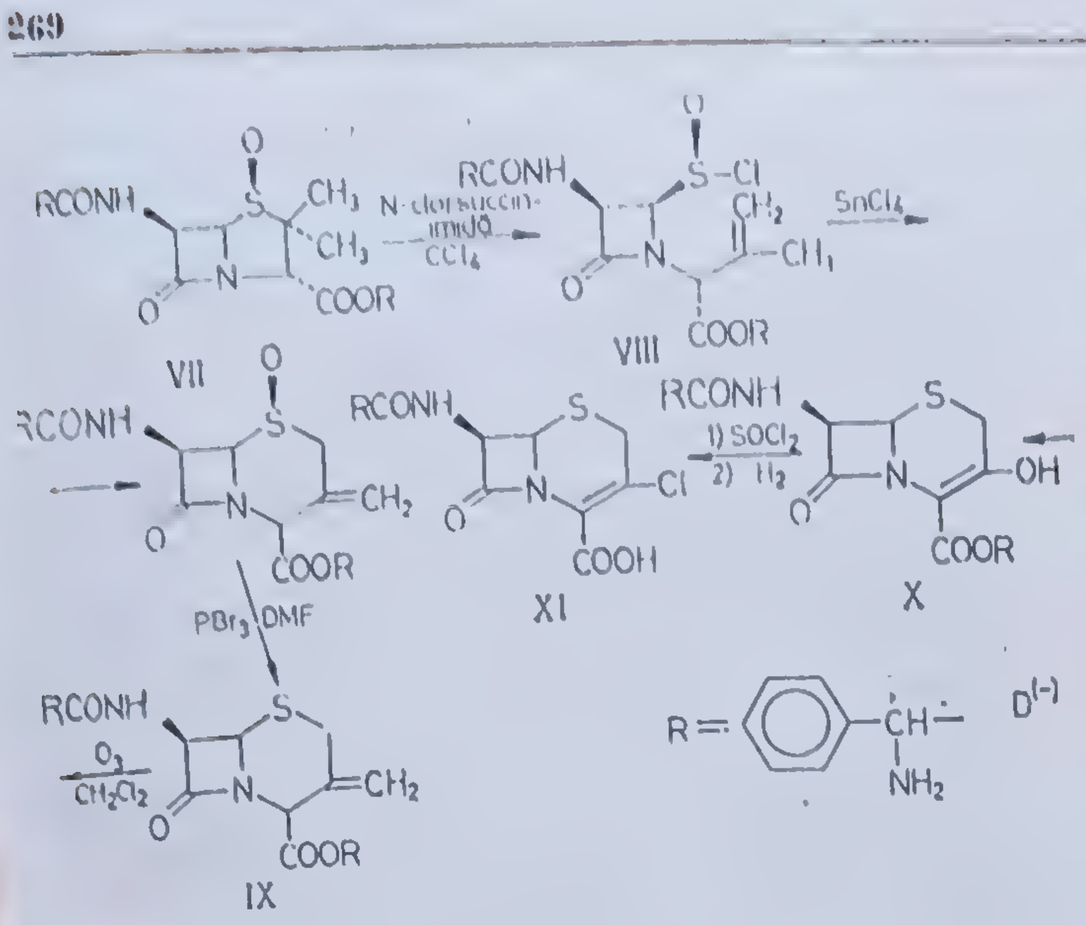


Fig. 7. Obținerea cefaloclorului.

Bibl. : Flynn, E. H., *Cephalosporins and Penicillins*, Academic Press, New York, 1972 ; Cionga, E., Avram L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978.

CELESTINĂ, $SrSO_4$, sulfat de stronțiu, natural, masa mol. 183,69, cristalizat în sistemul rombic, clasa rombo-bipiramidală, cristale alungite, prismatice sau tabulare; transparent, incolor sau ușor colorat în alb-albăstrui sau albăstrui-cenușiu, mai rar roșietic sau gălbui. Prezintă luciu sticlos sau sidefos, duritate 3—3,5, casant, clivaj perfect, spărtură concoidală, *d* 3,9—4,0, luminescență în ultraviolet și birefringență pozitivă. Conține 56,4% SrO și 43,6% SO_3. Se întîlnește, de obicei, sub forme granulare, mai rar fibroase, bacilare, stalactitice sau sub formă de nodule, secrețiuni sau cuiburi. Este de origine hidrotermal, dar mai ales sedimentar, apărînd pe crăpături și goluri în calcar, marne sau gipsuri. Încălzit pe cărbune cu carbonat de sodiu dă reacția heparului. Colorează flacăra în roșu-carmin, mai intens în urma tratării cu acid clorhidric, se dizolvă în acid sulfuric concentrat, la cald, sau în clorură de sodiu topită. Zăcăminte de c. se găsesc în Anglia (Bristol), America de Nord, Italia (Sicilia), U.R.S.S. (Arhanghelsk, Transcaucazia), iar în țara noastră la Copăceni (Turda), Copșa-Mică, în Maramureș etc.

C. este principala sursă de obținere a sărurilor de stronțiu ; se mai întrebuințează în pirotehnie și în industria zahărului.

CELOFAN, peliculă (folie) transparentă, incoloră sau colorată, din celuloză regenerată (hidrat de celuloză) $[(C_6H_{10}O_5)HOH]_n$, impermeabilă la bacterii, permeabilă la umiditate C. posedă proprietăți estetice și igienice deosebite care au determinat utilizarea sa ca ambalaj pentru produse care necesită protecție specială ca : medicamente, cosmetice, alimente, textile etc. Foliile de c., deși constituie unul din cele mai vechi ambalaje pentru aceste destinații, obținute prin procese chimice, datorită proprietăților și posibilităților de prelucrare dețin și la ora actuală un loc important. Apariția c. este legată de descoperirea în 1892 de către Cross, E. J. Bevan și C. Beadle, în Anglia, a soluției alcaline de xantogenat de celuloză (reacție prin care celuloza devine solubilă sub formă de ester) din care prin coagulare și descompunere în mediu acid se regenerează celuloza sub diferite forme, fibre sau folii. Această descoperire este baza procedeului „viscoză". În anul 1898 s-a înregistrat primul brevet britanic al lui C. H. Stearn pentru obținerea foliilor din viscoză. În perioada 1908—1912 a fost creată industria de c. în Elveția, J. E. Brandenberger, și apoi în Franța, iar în S.U.A. producția de c. a început din 1924, ajungînd în 1960 la aproape 200 mii t/an. În R. S. România producția de c. a început după 1965 și s-a dezvoltat pe linii moderne de mare productivitate, realizate în țară, în toate sortimentele uzuale pe plan mondial, inclusiv imprimarea și prelucrarea în diferite confecții pentru fiecare utilizare. Sînt prevăzute creșteri de capacități și în momentul de față.

Procedee de fabricare. C. se obține industrial în principal prin procedeul „viscoză" și mai rar, din motive economice, prin procedeul „cuproamoniacal". Materia primă este celuloza chimică cu caracteristici speciale. Procedeul „viscoză" presupune următoarele faze : prepararea soluției de viscoză ; filarea (turnarea) foliei de c. ; tratarea foliei ; finisarea foliei ; prelucrarea în diferite sortimente și confecții.

a) Prepararea soluției de viscoză cuprinde aceleași faze intermediare și aceleași soluții tehnologice ca și pentru fire mătase sau celofibră (v. *Celofibră*), cu precizarea că pentru cazul c., soluția de viscoză trebuie să aibă caracteristici care să asigure o coagulare mai rapidă, ceea ce se realizează în principal printr-un grad mai avansat de maturare. Caracteristicile specifice pentru soluția de viscoză la fabricarea c. sînt : viscozitatea soluției 40—50s (prin timpul de cădere a unei bile etalon), conținutul de alfa-celuloză 8,8 ± 0,2%, hidroxid de sodiu 6 ± 0,2%, indice de maturație 6—7 (grade Hottenroth).

b) Soluția de viscoză (soluția de filare) cu parametri verificați, filtrată în trei trepte, este trimisă la linia de filare care din punct de vedere constructiv este specifică pentru fabricarea foliei de c. Principiul unei astfel de linii asigură în proces continuu formarea, coagularea foliei, spălarea, tratarea și finisarea. Soluția de viscoză este debitată printr-un dispozitiv cu o fantă cît lățimea mașinii (1,4 m) ; pelicula de soluție formată este preluată de valțuri care o transportă continuu în baia de filare unde are loc regenerarea celulozei în mediu acid sub formă de folie. Viteza de coagulare este mai mică decît în cazul fibrelor, ceea ce permite un timp de contact cu mediul de reacție de 2—3s la 40°C. Sînt necesare mai multe zone de tratare acidă, de concentrații descrescînde, pentru asigurarea calității peliculei de c. : zona I, acid sulfuric de 140—150 g/l, sulfat de sodiu măsurat prin densitate 1,245—1,250 g/cm³ și temperatură 44—45°C ; zona a II-a, acid sulfuric 66—75 g/l, temperatura 50°C, urmat de spălare cu apă în două trepte la 60° și 80°C și, în continuare, zona a III-a de spălare acidă, conținînd acid sulfuric 1 g/l la 80°C și 0,3 g/l la 90°C, după care urmează tratarea cu soluție de 3 g/l hidroxid de sodiu la 90°C pentru realizarea *p*H-ului 7—8. Folia de c. formată este transportată continuu prin fiecare zonă (cuve), pe cilindri bine finisați și pe bare de sticlă pentru asigurarea unei suprafețe perfecte. În fig. 1 este prezentată schema de principiu în secțiune a unei linii de fabricare a c.

Reacțiile de la regenerarea celulozei sub formă de folie sînt aceleași ca la formarea celofibrei (v. *Celofibră*).

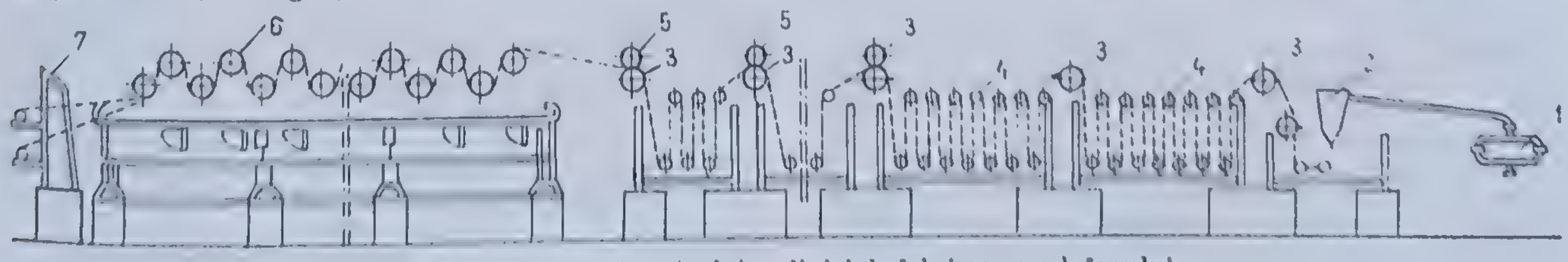


Fig. 1. Schema de principiu a liniei de fabricare a celofanului :
1 — filtru ; *2* — filieră ; *3* — valțuri de transmitere pentru pelicule ; *4* — valțuri de transmitere în căzi ; *5* — valțuri ; *6* — cilindri de uscare , *7* — dispozitiv de înfășurare.

Linia de c. este compusă din 17—18 compartimente prin care, după regenerare, folia de c. este transportată continuu executîndu-se succesiv regenerarea, spălarea, desulfurarea pentru obținerea unui grad de luciu și transparență corespunzător, spălare, albire, îndepărtarea excesului de agent de albire, respălare, tratare preliminară sau vopsire pentru cazul c. colorat, plastifiere pentru folia normală. Plastifierea se realizează prin tratarea cu o soluție de glicerină 50% sau glicoli și obținerea unei glicerinări de minimum 10% din greutatea foliei. Prin această operație se asigură suplețea peliculei și stabilitatea la îndoiri repetate. În continuare, după glicerinare, folia se stoarce de excesul de apă și înaintează într-un uscător cu tamburi încălziți cu mai multe zone, ultima fiind zona de condiționare. În final, la ieșirea din uscător, folia se înfășoară sub formă de role de 300 kg la lățimea de 1,4 m pe un suport rigid. Foliile de c. se produc într-o varietate de sortimente, cu grosimi de 15—45 μm, și diferite tratamente de suprafață, în scopul îmbunătățirii proprietăților. Aceste sortimente se obțin prin „lăcuire și cașerare". Lăcuirea c. are ca scop impermeabilizarea peliculei la umiditate și vapori și se realizează prin aplicarea unui strat subțire de lac, de obicei nitrocelulozic, pe linii separate, prevăzute cu sisteme de eliminare și recuperare a solventului. Sînt utilizate și recepturi utilizînd polimeri sau parafină în solvenți. Un cunoscut polimer pentru acest scop este policlorura de viniliden. Se pot obține sortimente din c. lăcuit pe o față sau pe ambele fețe. Cașerarea c. este operația prin care se aplică pe folia finisată un strat de material termoplastic (de exemplu, polietilenă) pentru impermeabilizare la apă și vapori și pentru a face c. termosudabil.

Cîteva principale caracteristici pentru foliile de c. sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristicile principale ale foliilor de celofibră

Caracteristici	U/M	Sortimente		
		normal	colorat	lăcuit
Aspect		flexibil, transparent, neted fără miros		
Conținut de glicerină	%	12—13	12—13	12—13
Umiditate	%	6—8	6—8	6—8
Gramaj	g/m²	35, 40, 45	35, 40, 45	35—50
Variații la gramaj	%	+10 −5	+10 −5	+10 −5
Grosime	mm	0,024 0,032±10%	0,024 0,032±10%	0,025 ±10%
Sarcina de rupere, minimă				
longitudinal	kgf/cm²	9	8	10
transversal	kgf/cm²	4,5	4	5
Alungire la rupere, minimă				
longitudinal	%	20	15	11
transversal	%	30	25	30

Bibl. : Champetier, R., *Dérivés cellulosiques*, 1964.

CELOFIBRĂ, fibră textilă artificială (tip lină și bumbac) pe bază de celuloză, obținută prin procese chimice, constituită din celuloză regenerată sau hidrat de celuloză $[(C_6H_9O_4)OH]_n$. C. s-a putut obține industrial numai după ce s-au găsit solvenți pentru celuloză, fiind cunoscute două procedee aplicate industrial: procedeul „viscoză" din soluție de xantogenat de celuloză și procedeul „cuproamoniacal", din soluție cuproamoniacală. Cel mai răspîndit este procedeul „viscoză", care se aplică în diferite variante tehnologice și care au fost continuu perfecționate pe plan mondial atît din punct de vedere al proceselor, cît și al proprietăților, realizîndu-se tipuri speciale de fibre celulozice de mare importanță ca materie primă pentru industria textilă. În anul 1857 Ed. Schweitzer a descoperit în Elveția că hidroxidul cuproamoniacal-II este un solvent important pentru celuloză. În anul 1862 M. Ozanam a prezentat la Academia de Științe franceză un model constructiv pentru duzele de filare, prezentînd pentru prima dată în principiu posibilitatea de utilizare a acestora la obținerea fibrelor. În 1899 începe fabricația de fibre pe bază de celuloză, după procedeul cuproamoniacal (Cuoxam). În Germania s-a creat concernul Vereingte Glanzstoff Fabriken AG, care a construit mai multe unități în diferite țări și ceva mai tîrziu firma Bemberg AG a dezvoltat procedeul „Cuoxam" care din 1926 a fost preluat de firma Bayer. În paralel, în perioada 1885—1891, Gross CHF, Bevan și Beadle C au dezvoltat în Anglia procedeul viscoză care a reprezentat o nouă descoperire de a aduce celuloza în soluție sub formă de xantogenat de celuloză. În 1892 procedeul a fost brevetat în Germania și Anglia, iar în 1901 a apărut o fabrică de viscoză în Germania la Stettin. Treptat, după 1910, procedeul „Cuoxam" a fost înlocuit în Germania cu procedeul „viscoză". C. prin procedeul viscoză s-a dezvoltat continuu și s-a perfecționat atît ca proces cît și în ceea ce privește utilajele, productivitatea și gradul de recuperare a produselor chimice utilizate. C. este cea mai valoroasă fibră obținută dintr-un polimer natural, prezintă proprietăți deosebite la purtare, datorită capacității de hidrofilie ridicată a hidratului de celuloză, un tușeu plăcut, rezistență la spălare, călcare etc. C. a devenit principalul concurent al bumbacului natural și o importantă sursă de materii prime pentru industria textilă, în special pentru zonele geografice cu climă improprie pentru un bumbac de calitate superioară. În R. S. România producția de c. prin procedeul viscoză a fost introdusă la scară redusă în perioada anilor 1940 la Lupeni și s-a dezvoltat la capacități mari pe platforma Brăila începînd din 1962, cu extindere în mai multe etape la Brăila, Suceava și Dej.

C. realizată pe baza procedeului viscoză inițial se numește astăzi c. standard; ulterior au apărut pe plan mondial tehnologii noi pe bază de viscoză, care au condus la fibre cu modul umed ridicat și proprietăți fizico-mecanice apropiate de fibrele sintetice, denumite „fibre modale" (polinozice și HWM).

Procesul de fabricare a c. standard

Materia primă pentru fabricarea c. standard este celuloza chimică, cu caracteristici fizico-chimice speciale, care se

produce din lemn de fag, prin procedeul sulfat, și din rășinoase prin procedeul sulfit, special pentru industria fibrelor artificiale. Din punct de vedere chimic, celuloza este un compus macromolecular natural (polimer natural), elementul monomer de constituție derivînd de la glucoză prin eliminarea unei molecule de apă — $(C_6H_{10}O_5)_n$—. Principalele etape ale procesului tehnologic sînt : prepararea chimică ; filarea ; tratarea-finisarea.

Prepararea chimică execută toate operațiile, pînă la obținerea soluției de viscoză pentru filare, și prezintă următoarele faze intermediare : fabricarea alcalicelulozei, desfibrarea alcalicelulozei, prematurația alcalicelulozei, xantogenarea alcalicelulozei, predizolvarea xantogenatului, dizolvarea xantogenatului, pregătirea soluției de viscoză pentru filare (dezaerare, filtrare, maturare), operații auxiliare pentru asigurarea fazelor de preparare chimică în funcție de sortimente ca : matizare, colorare, recuperare și regenerarea soluției de hidroxid de sodiu etc.

Fabricarea alcalicelulozei, prima modificare chimică a celulozei în procesul de obținere a viscozei, este transformarea ei în alcaliceluloză prin tratare cu soluție de hidroxid de sodiu, formînd un produs de adiție, de forma $(2C_6H_{10}O_5 \cdot HONa)_n$. În funcție de concentrația soluției de NaOH sînt cunoscute următoarele tipuri de alcaliceluloză, ca urmare a procesului de adiție :

$-(2.C_6H_{10}O_5.HONa)_n \rightarrow$ concentrație NaOH : 140—190 g/l.

$-(3.C_6H_{10}O_5.HONa)_n \rightarrow$ concentrație NaOH : 300—330 g/l.

$-(4.C_6H_{10}O_5.HONa)_n \rightarrow$ concentrație NaOH : 370—400 g/l.

Îndepărtarea sub acțiunea apei a hidroxidului de sodiu adiționat în alcaliceluloză conduce din nou la o celuloză apropiată de cea inițială, pînă la o concentrație de maximum 400 g/l NaOH, după care celuloza este ireversibil modificată.

În mod curent, tratarea se aplică industrial cu o soluție de NaOH de 18%, ceea ce corespunde alcalicelulozei din prima relație, prin care se asigură o compoziție uniformă alcalicelulozei. Totodată în această reacție se elimină prin dizolvare în soluția de NaOH de 18% a fracțiunilor celulozice cu masă moleculară mică, denumite „hemiceluloze", solubile, alcătuite din beta- și gama-celuloză, pentru separarea acestora de celuloza transformabilă efectiv în fibre denumită alfa-celuloză. Pentru operația de alcalinizare au fost utilizate inițial aparate discontinue, numite prese de mercerizare, care au fost treptat înlocuite cu alcalizoare continui de mare productivitate. Soluția de NaOH se alimentează continuu iar celuloza este dozată în alcalizor prin intermediul a două benzi transportoare, fiind desfibrată continuu în soluția de NaOH, obținîndu-se o suspensie de 3—3,5% celuloză, la 46—48°C, și un timp de alcalinizare de 36 min. Suspensia obținută se alimentează continuu la un aparat de presare cu site și cilindri, de unde se returnează soluția de NaOH, și se formează un strat presat de alcaliceluloză de 1,3 m lățime și 10—12 mm grosime, care conține 33—34% alfa-celuloză și 15—16% alcalli.

Desfibrarea. În continuare, stratul de alcaliceluloză cade într-un desfibrator, care realizează desfibrarea și un grad de afinare necesar pentru reacția de xantogenare (un gen de granule).

Prematurația alcalicelulozei. Prematurația are drept scop scăderea convenabilă a gradului de polimerizare a celulozei din alcaliceluloză, pentru a asigura în continuare viscozitatea optimă a soluției de filare și este un proces de depolimerizare dirijată. Procedeele discontinui de prematurare au fost de mult abandonate și înlocuite cu un procedeu continuu care utilizează un tambur rotativ cu mișcare lentă și o ușoară înclinare pentru descărcarea continuă a granulelor de alcaliceluloză. Aparatele au o lungime de cca 22 m, diametrul 2,8 m, executînd 12—18 rot./h la 40—45°C și un timp de trecere de 4—5 h. Înainte de a intra la xantogenare se condiționează într-o fază de răcire.

Xantogenarea alcalicelulozei. După prematurație, alcaliceluloza trece la xantogenare, unde are loc reacția cu sulfură de carbon (CS_2) care, cu grupele OH ale celulozei, formează xantogenatul de celuloză și o serie de produse secundare :

$$[2(C_6H_{10}O_5).NaOH]_n + CS_2 \rightarrow \left[\begin{matrix} & OC_6H_9O_4 \\ C & = S \\ & SNa \end{matrix}\right]_n + H_2O$$

xantogenat de celuloză

Cantitatea de CS_2 legată chimic, raportată la grupele OH din macromolecula de celuloză, se numește grad de esterificare, și se determină prin indicele gama, care reprezintă numărul de OH substituiți pentru 100 unități de glucoză (unitatea structurală a celulozei).

Pentru a asigura solubilitatea xantogenatului, acest indice trebuie să fie de 45—50. Proporția de CS_2 utilizată la xantogenarea alcalicelulozei este de 35—37% față de alfa-celuloză. Din această cantitate cca 25% este consumată în reacții secundare, cu formare de tritiocarbonat de sodiu, care imprimă culoarea portocalie specifică viscozei. Manipularea sulfurii de carbon, care este inflamabilă, toxică și explozivă, impune o exigență și o disciplină strictă în toate operațiile. Aceste proprietăți au concentrat preocupările pentru perfecționarea și automatizarea aparatelor de xantogenare, care să prezinte siguranță în funcționare. În țara noastră sînt utilizate cele mai moderne aparate de xantogenare numite „Simplex", bine automatizate, care după terminarea reacției de xantogenare execută dizolvarea preliminară a xantogenatului în hidroxid de sodiu și descărcarea în continuare în aparatele de perfectare a dizolvării în care se prepară soluția de filare la parametrii stabiliți.

Dizolvarea se realizează sub agitare intensă la temperatură scăzută 10—12°C, cu soluție de NaOH, obținîndu-se o soluție viscoasă portocalie. Această soluție proaspăt preparată nu este stabilă din punct de vedere chimic și pentru a corespunde filajului este trecută printr-un „proces de maturare".

Maturația viscozei este un proces proporțional cu timpul și cu temperatura și este rezultatul modificărilor chimice ale soluției prin deplasarea continuă a raportului între celuloză și sulfura de carbon, ca urmare a hidrolizei progresive a xantogenatului, însoțită de creșterea produselor secundare. Timpul de maturare în funcție de parametrii poate fi între 20—50 h. Mai economic se lucrează la 20°C cca 30 h. Verificarea gradului de maturare prin indicele de clorură de amoniu sau indicele „de electrolit" este o metodă curentă de control al fabricației pentru măsurarea modificării chimice a soluției de viscoză în timp. Modificarea raportului între celuloză și sulfură de carbon în timp este exemplificată în felul următor :

$$\left[\begin{matrix} & O-C_6H_9O_4 \\ C & = S \\ & SNa \end{matrix}\right]_n \xrightarrow{\text{după 24 h trece în :}} \left[\begin{matrix} & O-C_6H_9O_4-O-C_6H_{10}O_4 \\ C & = S \\ & SNa \end{matrix}\right]_n - CS_2$$

xantogenat

Viscoza de dizolvare conține 9,0 ± 0,1% alfa-celuloză, 6% alcalli, sulf total 2%, la un indice de esterificare 50 și o viscozitate de 50—55 s. După maturare, scade viscozitatea și indicele de esterificare și crește conținutul de sulf, ca urmare a reacțiilor din timpul procesului de maturare. În fig. 1 se prezintă modificarea în timp a soluțiilor de viscoză. Acest interval de maturare este utilizat și pentru filtrarea și dezaerarea soluției de filare. Se aplică trei trepte de filtrare, utilizînd filtre prese, operație prin care se îndepărtează impuritățile și gelurile din soluție pentru a permite în continuare filajul fără întreruperi.

Filarea. Este operația prin care soluția de viscoză pregătită este dirijată la mașina de filare unde se formează fibrele. Indiferent de tipul constructiv al mașinii de filat, aceasta

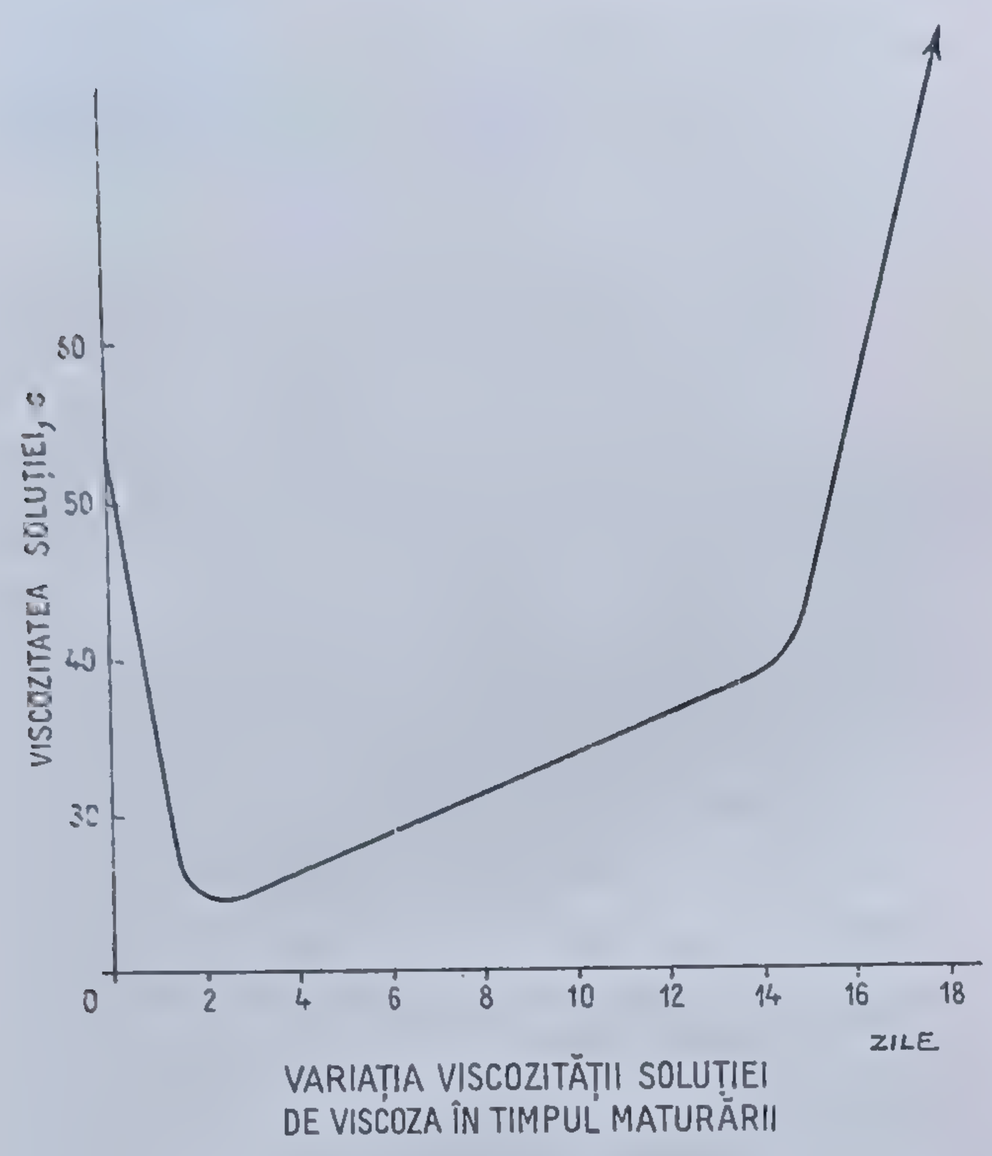


Fig. 1. Modificarea în timp a soluției de viscoză.

este concepută dintr-un multiplu de posturi de filare. Dispozitivele principale ale unui post de filare sînt filiera și pompeta. Filiera este fixată cu ajutorul unei monturi speciale la capătul unui tub care este imersat în baia de coagulare. Filiera primește dintr-o parte soluția de filare și o repartizează prin orificiile sale în partea opusă, transformîndu-se continuu la contactul cu baia de coagulare în filamente, fiecare filament corespunzînd unui orificiu al filierei. Filiera este un disc din Au—Pt, tantal sau sticlă cu multe orificii, prin care se formează continuu filamentele în reacția chimică la contactul cu baia de coagulare; numărul de orificii și așezarea acestora depinde de finețea filamentului, sortimentului de c.. Pompeta dozatoare alimentează filierele, preluînd soluția din conducta principală de viscoză în mod constant, asigurînd

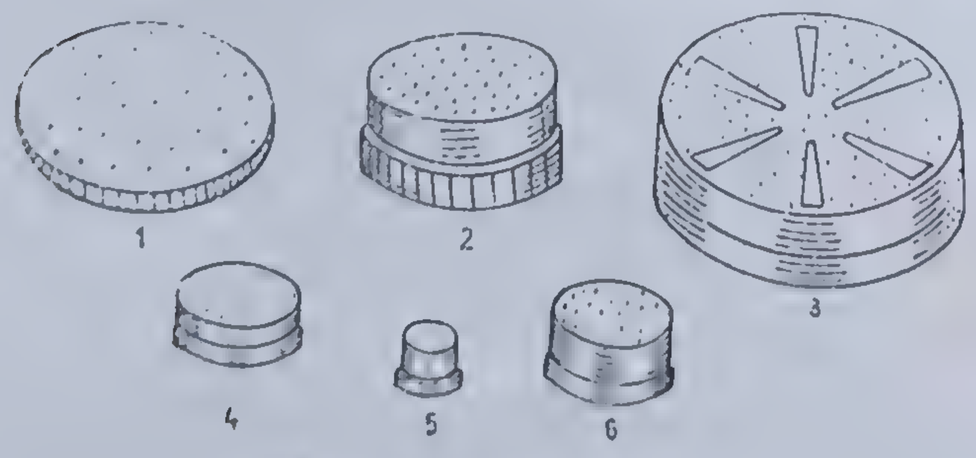


Fig. 2. Tipuri de filiere.

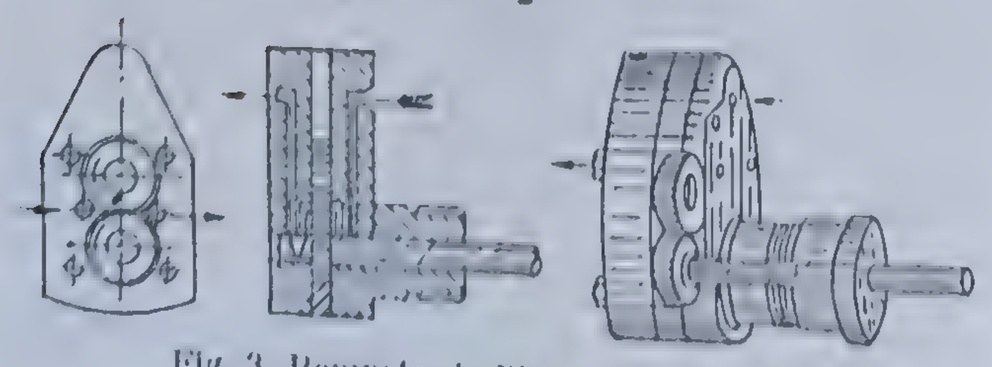


Fig. 3. Pompeta de filat cu roți dințate.

debitul necesar calculat pentru dimensiunea de filament a sortimentului de c. filat. Mașinile de filat sînt de mai multe tipuri, aplicîndu-se atît filarea orizontală cît și filarea verticală. Ultima s-a extins întrucît asigură o calitate mai bună c. Mașinile de filat c. utilizate în R. S. România pot fi bilaterale, cu 80 de posturi de filare pe fiecare parte a mașinii, sau cu 110 posturi. Grupul de filamente rezultat pe grupuri de filiere formează un cablu care se colectează continuu de la toate posturile, formînd cablul final, care înaintează antrenat de role la mașina de tăiat. Capacitatea unei astfel de linii de filare este de 18—20 tone/zi. Reacția principală la formarea c. este :

$$\left[\begin{matrix} & O-C_6H_9O_4 \\ C=S & \\ & SNa \end{matrix}\right]_n + H_2SO_4 \rightarrow$$

xantogenat de celuloză

$$\rightarrow NaHSO_4 + [(C_6H_9O_4)OH]_n + CS_2$$

hidrat de celuloză

Formarea c. are loc în două momente succesive: saponificarea xantogenatului, denumită și coagulare sau momentul neutralizării, și descompunerea xantogenatului în mediul acid al băii de coagulare. În același timp, în paralel cu reacția principală, au loc o serie de reacții de neutralizare și descompunere, cu formare de H_2S, CS_2, SO_2 și sulfat de sodiu. Pentru tipul bumbac se utilizează filiere de 8 000—10 000 orificii și 0,060—0,070 mm diametru sau grupuri de astfel de filiere la o viteză de filare de 70—80 m/min; pentru tipul lînă se utilizează filiere cu 3 500—4 000 de orificii de 0,090 mm diametru, la o viteză de filare de 60—65 m/min. Baia de coagulare conține H_2SO_4 100—120 g/l, Na_2SO_4 200—250 g/l și $ZnSO_4$ 10—12 g/l și este recirculată cu o viteză corespunzătoare pentru corectarea continuă a concentrațiilor la mașini. Cablul de c. proaspăt format este transportat în spații închise în lungul mașinii de filat, pentru a permite evacuarea gazelor de descompunere și dirijarea acestora la recuperări. Totodată, ventilația trebuie să îndepărteze la limita admisă noxele care se formează în timpul filajului în mediul de lucru. În procesul chimic de fabricare a c. este dirijată depolimerizarea celulozei inițiale pe toate fazele, treptat, pentru a se asigura soluției de filare o viscozitate convenabilă a filajului, precum și proprietățile fizico-mecanice optime ale c. finite. Modificarea gradului de polimerizare a celulozei pe fazele tehnologice este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

Modificarea gradului de polimerizare

Faza	Grad de polimerizare
Celuloză sulfit inițială	800—1000
Alcaliceluloză	750— 900
Alcaliceluloză desfibrată continuu	700— 850
Alcaliceluloză desfibrată discontinuu	600— 700
Alcaliceluloză prematurată	450— 500
Xantogenat de celuloză	350— 450
Fibră finită	300— 380

Tratarea — finisarea c. În continuare, c. acidă, tăiată la lungime de bumbac (32—40 mm) sau lînă (60—80—100—120 mm), este alimentată prin cădere liberă la mașina de tratare. Aceasta execută continuu spălarea de excesul de aciditate și sărurl, neutralizarea, desulfurarea, albirea, avivarea și, în final, stoarcerea de excesul de apă prin presare intensă între valțuri acționate hidraulic. În continuare, c.

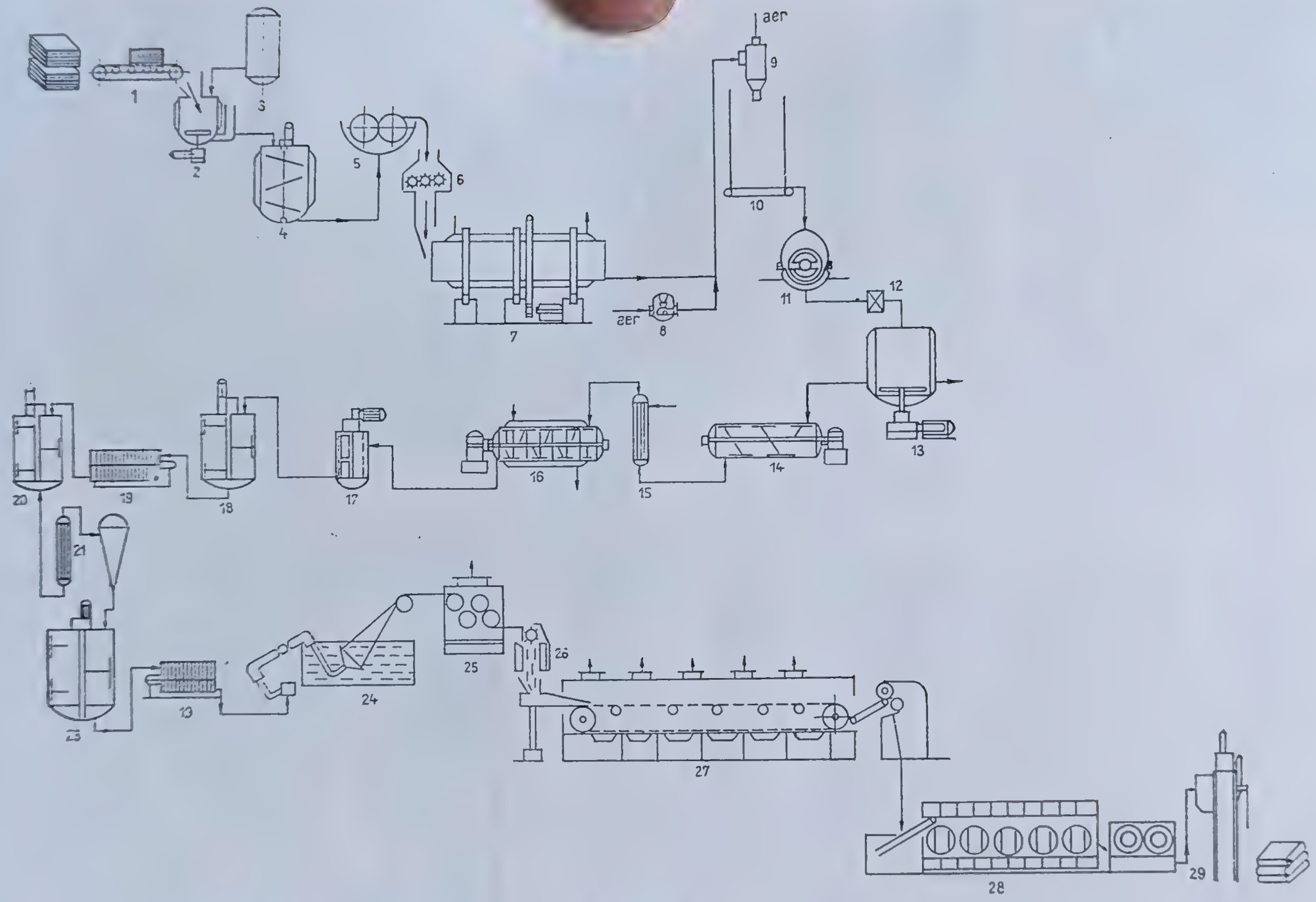


Fig. 4. Schema de principiu a unei linii complete de fabricare a celofibrei :

1 — alimentator celuloză ; *2* — alcalizator ; *3* — rezervor cu soluție de hidroxid de sodiu ; *4* — omogenizator alcalizare ; *5* — presă de stoarcere alcalicelulozā ; *6* — desfibrator ; *7* — tambur de prematurație ; *8, 9* — transport pneumatic alcalicelulozā ; *10* — rezervor stocare alcalicelulozā desfibrată ; *11* — aparat de xantogenare ; *12, 13* — dizolvare xantogenat ; *14* — amestecător ; *15* — schimbător de căldură ; *16* — omogenizator viscozā ; *17* — filtru ; *18* — rezervor viscozā ; *19* — filtre presă ; *20* — rezervor sol. filtratā ; *21* — schimbător de căldură ; *22* — dezaerator ; *23* — rezervor sol. viscozā pentru filare ; *24* — mașină de filat ; *25* — zonă de etirare ; *26* — mașină pentru tăiat cablu de celuloză ; *27* — mașină de tratare ; *28* — uscător celofibrā ; *29* — presă de balotare.

trece pe liniile de uscare cu tamburi perforaţi şi cu mai multe zone de temperatură. C. uscată, cu umiditate 7—8%, trece printr-o zonă de defibrare — afinare şi se alimentează pneumatic la presele de balotare, de unde rezultă baloţi paralelipipedici cu greutatea de 200 kg. Greutatea balotului se corectează la greutatea comercială, care prevede 13% umiditate pentru c. condiţionată în climă standard.

Celofibre de mare rezistenţă. Sînt cunoscute două categorii de c. superioare, după specificul tehnologiei şi proprietăţile lor: c. polinozice, care se bazează pe menţinerea unui grad mediu de polimerizare ridicat pînă în produsul finit, şi c. cu modul umed ridicat, cu denumirea internaţională HWM, care se bazează pe utilizarea modificatorilor. Există, din motive economice şi practice, şi procedee combinate. Se urmăreşte obţinerea unor rezistenţe mari la tracţiune în stare umedă şi uscată şi alungiri mai mici şi modificări cît mai reduse în stare umedă. Principiul de obţinere a soluţiei de filare este acelaşi, dar, faţă de tehnologia standard, parametrii sînt diferiţi. Modificatorii au proprietatea de a distanţa momentul coagulării de momentul descompunerii, menţinînd mai mult timp starea de plasticitate a cablului filat, ceea ce permite etirarea, care are ca efect creşterea rezistenţei şi diminuarea alungirii. În acelaşi timp se menţine un grad de polimerizare al celulozei mai ridicat. Viscoza de filare conţine în acest caz 5% alfa-celuloză, alcalii mai reduse 4—5%, viscozitate 60—80 s, modificatori 4%, şi indice gama 50. Baia de filare este mai puţin concentrată, pentru a acţiona mai lent în favoarea structurii c.: H_2SO_4 44—48 g/l, $ZnSO_4$ 40 g/l, modificatori 0,7—1 g/l, temperatură 50°C şi viteză de filare 20—35 m/min. În acest procedeu productivitatea maşinii de filat scade cu cca 5%. Tehnologia HWM este mai economică decît tehnologia polinozică, în care se filează la viteze şi mai reduse, 10—15 m/min, fără avantaje calitative esenţiale. Cercetarea chimică din R. S. România şi-a adus un aport esenţial la dezvoltarea c. standard şi la realizarea cu forţe proprii a c. HWM, cu extinderea procedeului în perioada 1980—1985 pe trei platforme industriale noi, Brăila, Suceava şi Dej şi lucrează continuu pentru perfecţionarea cu eficienţă tehnico-economică a tehnologiilor. În tabelul 2 sînt prezentate caracteristicile comparative ale c. standard şi HWM pentru tipul bumbac.

Tabelul 2

Caracteristici comparative ale celofibrei

Proprietăţile		Celofibră standard	Celofibră HWM
Tenacitate condiţionată,	g/den.	2,0—2,2	3,6—3,7
Tenacitate umedă,	g/den	1,2—1,5	2,6—2,8
Alungire condiţionată,	%	20—25	13—14
Alungire umedă	%	50—60	17—18

C. se poate produce indiferent de tip, în diferite sortimente: matizată, lucioasă, colorată în masă, ignifugată, supraondulată etc. Matizarea se aplică introducînd în soluţia de viscoză o pastă de TiO_2 în proporţie de 0,7—0,8% faţă de alfa-celuloză. În acelaşi mod se adaugă coloranţii, pigmenţii, ignifuganţii şi alţi ingredienţi.

Bibl.: Kehren, M., — Reichlet, *Ulmann Encielopedy*, ed. a 4-a, vol. 9, p. 213; Pfeifer, H., *Ulmann Encielopedy*, ed. a 4-a, vol. 11, p. 193; Roberts, W. J., *Kirk-Othmer Encielopedy* ed. a 3-a, vol. 10, p. 148; Champetier, R., *Derivés cellulosiques*, 1964.

CELOSOLVI, substanţe cu structura de monoeteri ai etilenglicolului, utilizate îndeosebi ca solvenţi. Primul compus de acest tip obţinut a fost eterul monoetilic al etilenglicolului, $C_2H_5-O-CH_2CH_2-OH$, 2-etoxietanol, fabricat din 1926 sub numele comercial de *celosolv*. Ulterior au fost obţinuţi şi utilizaţi o serie de alţi compuşi cu structura generală $RO-CH_2CH_2-OH$: pentru $R=CH_3$ compusul poartă numele de *metil celosolv*, $R=C_4H_9$, *butil celosolv*, $R=C_6H_5$ *fenicelosolv* etc. Sub numele generic de c. sînt cuprinşi şi derivaţi funcţionali ai monoeterilor etilenglicolului :eteri (deci dieteri ai etilenglicolului) sau esteri. Astfel compusul cu structura de 1,2-dietoxietan, $C_2H_5-O-CH_2CH_2-OC_2H_5$ este cunoscut sub numele de *dietil celosolv*, compusul cu structura de acetat de 2-etoxietil, $CH_3-COO-CH_2CH_2-OC_2H_5$, este numit *acetat de celosolv* etc.

Metode de obţinere. Principala metodă de obţinere a c. constă în reacţia etilenoxidului cu alcooli:

$$CH_2-CH_2 + R-OH \rightarrow R-O-CH_2-CH_2-OH$$
$$\quad\ \backslash O /$$

Reacţia are loc la temperaturi şi presiuni ridicate în prezenţa unui catalizator din unul din următoarele tipuri: sulfat de nichel, hidrosilicaţi, acizi minerali, fluorură de bor sau baze. De exemplu, folosind un exces de alcool etilic absolut la temperatura de 150°C, presiunea de 10—15 atm şi un timp de contact de 12 h se obţine *celosolv*, cu un randament de 70%. Pe lîngă produsul principal se izolează, prin distilare fracţionată, o componentă mai grea avînd structura de eter monoetilic al dietilenglicolului (denumirea comercială *carbitol*):

$$CH_2-CH_2 \xrightarrow{HOCH_2CH_2OH} \rightarrow HOCH_2CH_2-O-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{C_2H_5OH} \rightarrow C_2H_5O-CH_2CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$$
$$\quad\ \backslash O /$$

Alte metode de obţinere a c. implică: tratarea etilenclorhidrinei sau etilenglicolului cu hidroxid de sodiu şi cu un agent de alchilare (derivat halogenat sau sulfat de alchil); alchilarea etilenglicolului cu alchene reactive (de exemplu, izobutenă) în cataliză acidă:

$$2\ HOCH_2CH_2-ONa + (RO)_2SO_2 \rightarrow \rightarrow 2\ HO-CH_2CH_2-OR + Na_2SO_4$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH_2 + HOCH_2CH_2-OH \xrightarrow{H_2SO_4} \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C-O-CH_2CH_2-OH$$

Dieterii etilenglicolului se obţin într-o anumită măsură ca produşi secundari în reacţia de sinteză a monoeterilor din oxid de etilenă şi alcooli, în prezenţa acidului sulfuric:

$$RO-CH_2CH_2-OH + ROH \xrightarrow{H_2SO_4} R-O-CH_2CH_2-OR$$

De asemenea pot fi obţinuţi prin alchilarea alcoxidului de sodiu al unui monoeter cu derivaţi halogenaţi sau prin reacţia monoeterului cu sulfaţi de alchil:

$$RO-CH_2CH_2-ONa \xrightarrow{RX} RO-CH_2CH_2-OR$$

$$RO-CH_2CH_2-OH \xrightarrow{(RO)_2SO_2} RO-CH_2CH_2-OR$$

Proprietăţi şi utilizări. Celosolvul (eterul monoetilic al etilenglicolului, 2-etoxietanol) este un lichid mobil, incolor, aproape fără miros, miscibil în orice proporţie cu apa precum

Tabelul 1

Constante fizice ale unor celosolvi

Structură	Denumire comercială	p.f., °C	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Solubilitatea la 20° C, %	
					în apă	în apă
$CH_3-O-CH_2CH_2-OH$ 2-Metoxietanol	Metil celosolv	124	0,9663	1,4021	complet	complet
$C_2H_5OCH_2CH_2OH$ 2-Etoxietanol	Celosolv (etil celosolv)	135	0,9311	1,4076	complet	complet
n-$C_4H_9OCH_2CH_2OH$ 2-n-Butoxietanol	Butil celosolv	171	0,9019	1,4193	complet	complet
$C_6H_5OCH_2CH_2OH$ 2-Fenoxietanol	Fenil celosolv (Dowanol 1)	244	1,1094	1,5386	2,7	10,8
CH_3-O-CH_2 $\vert$ CH_3-O-CH_2 1,2-Dimetoxietanol	Dimetil celosolv	85	0,8692		complet	complet
$C_2H_5-O-CH_2$ $\vert$ $C_2H_5-O-CH_2$ 1,2-Dietoxietanol	Dimetil celosolv	121	0,8417	1,3922	21	3,4
$CH_3(CH_2)_2CH_2-OCH_2$ $\vert$ $CH_3(CH_2)_2CH_2-OCH_2$ 1,2-Dibutoxietanol	Dibutil celosolv	203	0,8374	1,4131	0,2	0,6
$CH_3-COO-CH_2CH_2-OCH_3$ 1-Acetoxi-2-metoxi-etanol	Acetat de metil celosolv	137—152 (95%)			complet	complet
$CH_3-COOCH_2CH_2OC_2H_5$ 1-Acetoxi-2-etoxi-etanol	Acetat de celosolv	143—150 (95%)			0,13	0,58

și cu mulți solvenți organici. Unele constante fizice pentru această substanță și pentru alți c. sînt prezentate în tabel. C. cu structură de monoeter al etilenglicolului prezintă reacțiile normale ale alcoolilor monohidroxilici: esterificare (reacție prin care se obțin acetații de c.), oxidare, dehidrogenare, deshidratare etc. Dieterii sînt substanțe lichide cu miros caracteristic de eter, cu reactivitate redusă, excepțînd tendința de a forma peroxizi la păstrare îndelungată în contact cu aer.

Proprietățile de solvent ale c. sînt și ele în mare măsură dependente de structură: monoeterii, $RO-CH_2CH_2-OH$, au proprietăți similare unui amestec de alcool și eter, fiind un excelent solvent pentru esteri ai celulozei (nitroceluloză, acetat de celuloză) precum și pentru alte substanțe de largă utilizare. Din acest motiv c. cu structură de monoeter sînt folosiți ca solvenți pentru lacuri, în compoziția unor emailuri și vopsele cu uscare rapidă, solvenți pentru coloranți, pentru băițuri, pentru agenți de vopsire și imprimare textilă. Sînt folosiți ca solvenți mutuali pentru cuplarea lichidelor nemiscibile, drept componente ale lichidelor hidraulice, în compoziția unor materiale din industria detergenților, produselor cosmetice și a pielăriei. Dieterii etilenglicolului sînt utili ca solvenți inerți, de exemplu în reacții implicînd hidrura de litiu aluminiu precum și ca solvenți mutuali.

V. și Glicoli, Solvenți.

CELULĂ ELECTROCHIMICĂ, sistem electrochimic care constă din doi electrozi sau poli legați prin intermediul unui conductor ionic (soluție de electrolit, topitură salină sau solid de obicei oxidic). În exterior, c.e. este legată la o sursă de curent continuu, cînd funcționează ca celulă electrolitică (v. *Celulă electrolitică*) sau la un consumator, cînd funcționează ca celulă (pilă) electrochimică sau galvanică: în cel dintîi caz energia electrică a sursei exterioare servește la producerea de substanțe (reactor electrochimic), iar în cel de-al doilea, celula (pila) generează energie electrică. (V. și *Pilă galvanică, Reactor electrochimic*).

CELULĂ ELECTROLITICĂ, sistem electrochimic consumator de energie electrică, ce constă din doi electrozi sau poli și un mediu de reacție (fond electrolitic) (v. *Fond electrolitic*), care conține reactantul dizolvat. Polii celulei de electroliză (metal, semiconductor, diverse varietăți de grafit etc.) posedă conducție electronică, spre deosebire de mediul de reacție (de obicei ansamblu de solvent/solvenți + electrolit) care manifestă conducție ionică. Mediul de reacție trebuie să fie stabil în condițiile de exploatare a celulei electrolitice. Pentru aceasta el trebuie să posede un *domeniu electrochimic* (v. *Domeniu electrochimic*) cît mai larg. Conducția ionică din c.e. se poate asigura și cu topituri saline, dar și cu electroliți solizi (oxizi ceramici dopați cu anumite metale). În celula electrolitică are loc transfer de sarcină heterogen la electrozi, cu scopul de-a prepara substanțe noi. De aceea, celula electrolitică se mai poate numi și *reactor electrochimic* (v. *Reactor electrochimic*). Pentru a lucra în condiții de eficiență maximă, se cere realizarea unor condiții de exploatare optime, corespunzătoare unei *supratensiuni*

minime (v. *Supratensiune*). Acest deziderat se realizează în prezența unor *electrocatalizatori* (v. *Electrocataliză*) adecvați, care minimizează energia de activare a transferului de sarcină. Se cere, de asemenea, un bun transfer de masă reactivă spre electrozi (supratensiune de transport minimă) și o maximă conducție ionică a fondului electrolitic, pentru a asigura o componentă ohmică minimă a supratensiunii. O supratensiune mică este echivalentă cu un consum minim de energie specifică. C.e. se utilizează legate în serie sau în paralel cu sursa de curent continuu care le alimentează. Pentru evitarea consumării produșilor de reacție în reacții nedorite (scurt-circuit chimic sau electrochimic), polii celulei electrolitice se separă cu diafragme (separatoare fizice) sau membrane schimbătoare de ioni (separatoare chimice selective). (v. și *Reactor electrochimic*).

CELULĂ ELEMENTARĂ v. CRISTALOGRAFIE

CELULĂ GALVANICĂ, sistem electrochimic ce constă din doi conductori electronici și un electrolit (lichid sau solid) capabil să producă energie electrică pe baza unei reacții electromotric active, care constituie suma reacțiilor de electrod (reacții potențial active; v. *Reacție electromotric activă* și *Reacție potențial activă*). C.g. reprezintă elementul pilei galvanice (v. *Pile galvanice*) și, eventual, se grupează în serie sau paralel după necesitățile destinației. Pentru evitarea scurtcircuitării electrozilor se intercalează separatoare (diafragme) interpolare sau membrane schimbătoare de ioni (v. și *Pilă galvanică*).

CELULOZĂ $(C_6H_{10}O_5)_n$, principalul component al plantelor, în constituția cărora intră în procente variabile (tabelul 1).

Tabelul 1

Conținutul în celuloză (%) pentru diferite plante sau elemente fibroase

Angiosperme lemnoase (foioase)	40—55
Gimnosperme lemnoase (conifere)	45—50
Monocotiledonate (ierburi)	25—40
Celule parenchimatice nelignificate (frunze)	15—20
Fibre nelignificate sau parțial lignificate (bumbac, in, cinepă)	80—95

C. se găsește în plante în peretele celular (fig. 1), care constă din două părți structurale, peretele primar și peretele secundar. Peretele primar conține circa 30% din c. și este alcătuit din microfibrile dispuse încrucișat. Acestea sînt

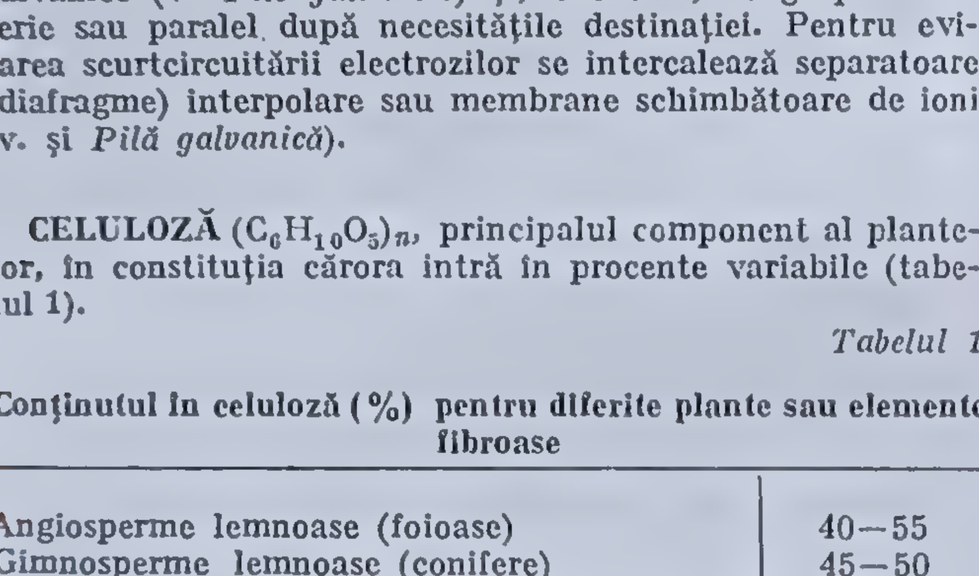


Fig. 1. Reprezentarea schematică a peretelui celular al plantelor.

incluse în substanța de bază a peretelui celular și orientate în jurul fibrelor la un unghi de aproape 90° în raport cu axa acestora. Peretele secundar constă din trei straturi și conține circa 90% din c. Microfibrilele formează în primul strat spirale care se suprapun. În stratul median fibrilele de c. sînt dispuse într-un aranjament aproape paralel. Structura stratului interior care constă din microfibrile localizate lateral nu este încă pe deplin clarificată. În natură se întîlnește de asemenea c. animală și bacteriană. Tunicina este c. animală care se întîlnește în membranele crustaceelor și melcilor. C. bacteriană se obține din membranele formate de bacterile *Acetobacter xylinium*, cultivate pe soluții de glucoză, fructoză, manită și glicerină. C. este o homopolizaharidă alcătuită din unități de β-D-glucopiranoză între care se stabilesc legături 1-4-glicozidice (fig. 2). Moleculele de c. sînt liniare și au tendința de a forma legături de hidrogen intra- și intermoleculare (fig. 3 și 4). În unitatea elementară cristalină între două catene paralele de c. se stabilește o legătură intermoleculară și două legături intramoleculare pe unitatea de glucoză. Mai multe molecule de c. se asociază formînd microfibrile în care domeniile cu ordonare ridicată (cristaline) alternează cu cele mai puțin ordonate (amorfe) (fig. 5). Ca o consecință a structurii fibroase și a legăturilor

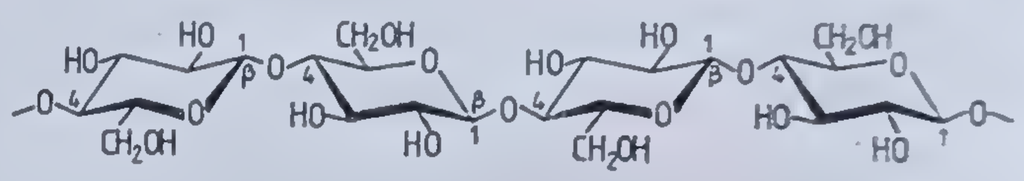


Fig. 2. Structura macromoleculară a celulozei. Unitățile β-D-glucopiranozice sînt în conformația scaun, iar substituenții $HO-C_2$; $HO-C_3$ și CH_2-OH sînt orientați ecuatorial.

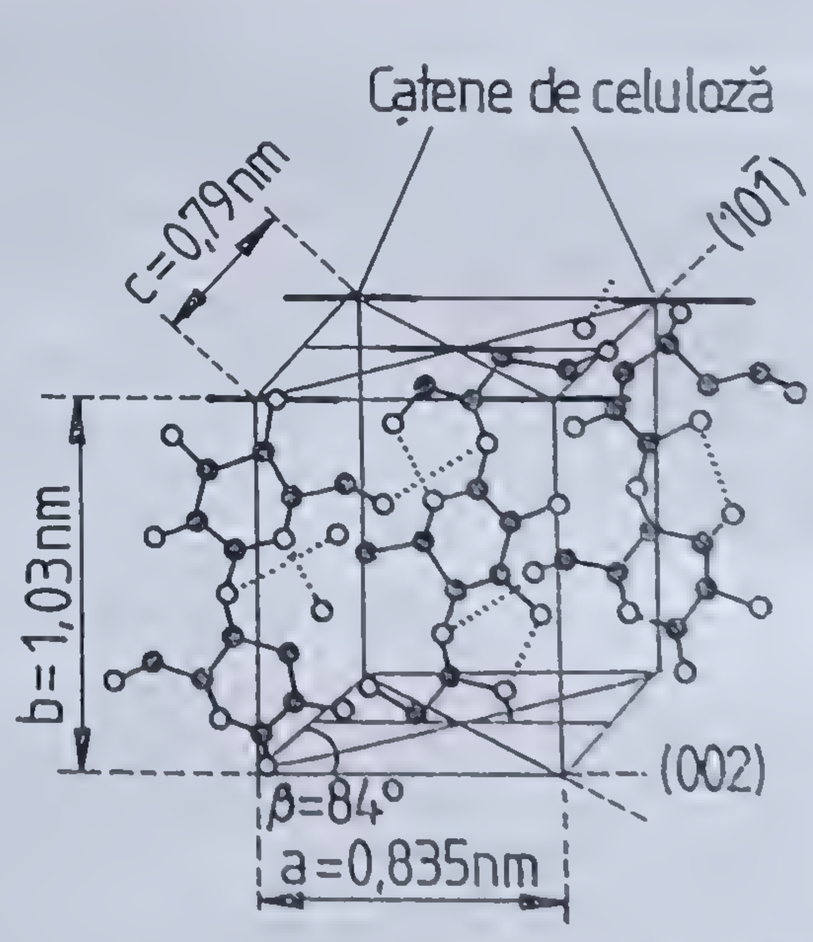


Fig. 3. Unitatea elementară a rețelei cristaline de celuloză cu legături de hidrogen între $HO-C_3$ și $HO-C_3$ în catene și între $HO-C_6$ și oxigenul glicozidic din catenele vecine.

puternice de hidrogen c. are o rezistență mare la tracțiune și este insolubilă în mulți solvenți. Studiul aranjamentului cristalin submicroscopic al catenelor de c. nativă a permis stabilirea dimensiunilor și a poziției glucozei din unitatea elementară (fig. 3). În afară acestora s-au propus diferite modificări pentru o mai bună concordanță între datele teoretice și experimentale (tabelul 2).

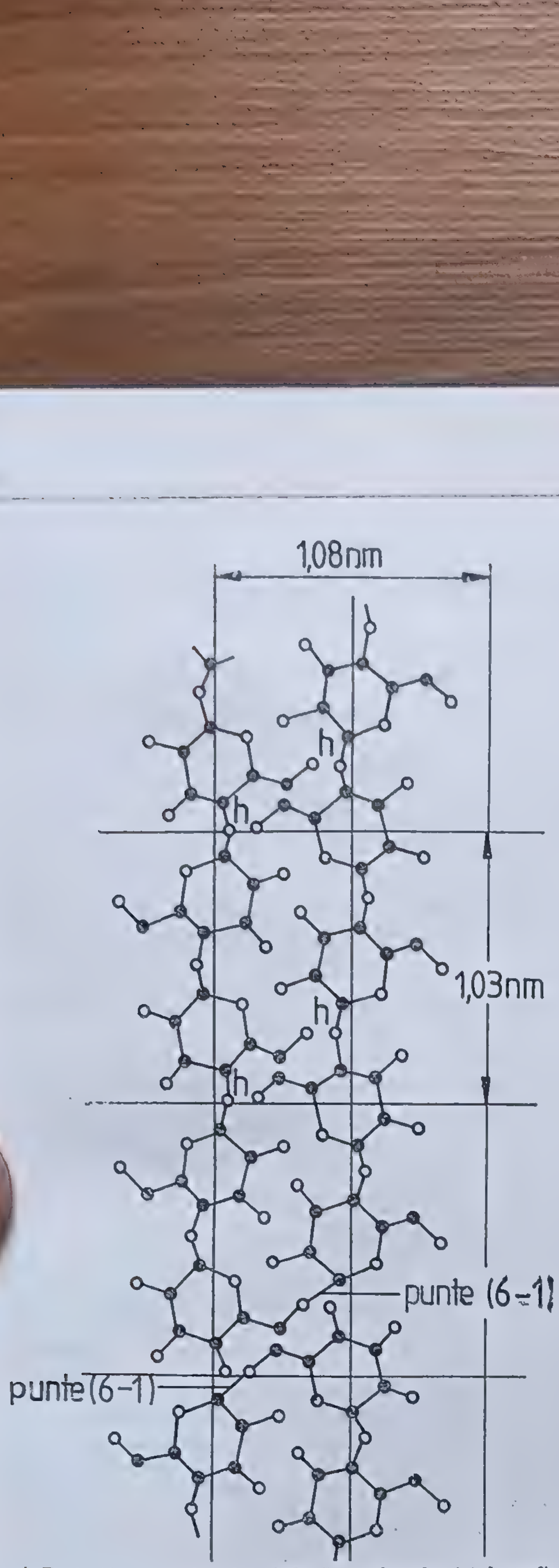


Fig. 4. Proiecția catenelor de celuloză pe planul cristalografic 101. Legăturile de hidrogen (h) se stabilesc între catenele de celuloză și mai rar între pozițiile 6—1 la distanțe de 8 μm.

Tabelul 2

Dimensiunile celulei cristaline elementare a celulozei (în Å)

Autori	a	b	c	β°
Ellis și Warwicker	16,85	10,3	7,9	94,14
Munekata și Sobue*	10,4	10,3	10,4	60,00
Jones	8,47	10,34	7,85	83,36
Gardner și Blackwell**	16,34	15,72	10,38	97,00

* Structură hexagonală sau apropiată de cea ortorombică
** Unitate monoclinică

În unitatea elementară cristalină între două catene paralele de c. se stabilesc o legătură intermoleculară și două legături intramoleculare pe unitatea de glucoză.
Unitatea elementară din c. nativă (c. I) conține patru resturi de glucoză. În direcția catenei (C) unitatea care se repetă este restul celobiozic (1,03 nm) și fiecare rest de glucoză este rotit cu 180° în raport cu vecinii săi. S-a stabilit că toate catenele din microfibrilele c. native sînt orientate în aceeași direcție, fiind paralele. În fiecare catenă celulozică există două legături de hidrogen, și anume de la $HO-C_6$ dintr-un rest de glucoză la $HO-C_2$ din unitatea structurală vecină și de asemenea de la $HO-C_3$ la oxigenul din ciclul piranozic. Catenele formează un strat în planul cristalografic a—c în care sînt menținute împreună prin legături de hidrogen de la $HO-C_3$ dintr-o catenă la $HO-C_6$ din cealaltă. În c. I nu există legături de hidrogen între aceste straturi, ci numai forțe slabe de tip van der Waals. C. regenerată (c. II) are catenele antiparalele. Legăturile de hidrogen se stabilesc între catena de pe muchie și cea din centrul unității elementare cristaline, și anume de la $HO-C_6$ dintr-o catenă la $HO-C_2$ în cealaltă și de asemenea de la $HO-C_3$ la $HO-C_6$. CII se obține prin distrugerea rețelei cristaline a c. I, de exemplu prin umflare cu soluții concentrate de alcalii sau prin dizolvarea c. Deoarece legăturile de hidrogen din c. II sînt termodinamic mai stabile decît cele din c. I, transformarea este ireversibilă. C. sintetizată natural are stuctura c. I. Modificațiile III și IV se obțin din c. I și II prin tratamente chimice și termice. Raportul dintre regiunile ordonate și dezordonate din c. variază considerabil, în funcție de originea probei. C. din bumbac, de exemplu,

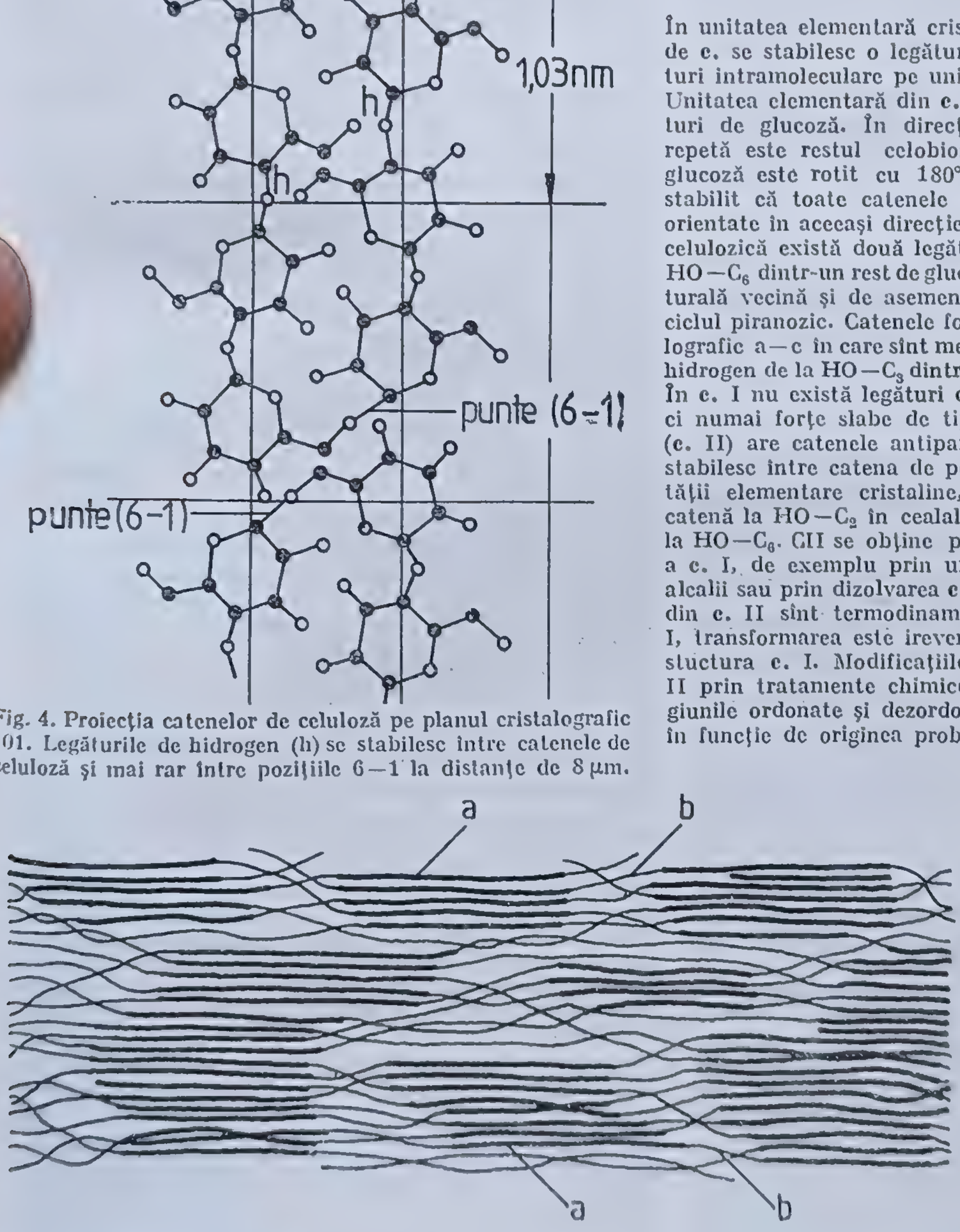


Fig. 5. Microfibrile de celuloză în care se evidențiază domeniile ordonate și amorfe.

are un grad de cristalinitate mai ridicat decît produsul izolat din lemn sau plantele anuale.

Lungimea catenei și polidispersitatea c. Proprietățile polimere ale c. au fost studiate în mod obișnuit, folosind soluțiile sale în cuen sau cadoxen. Pe baza rezultatelor obținute s-au tras concluzii privind masa moleculară medie, polidispersitatea și configurația catenei. Masa moleculară medie numerică (M_n) poate fi măsurată prin osmometrie sau prin determinarea numărului de grupe reducătoare finale. Masa moleculară medie gravimetrică (M_w) poate fi dedusă din datele de difuzie a luminii. Datele de echilibru de sedimentare obținute prin tehnica ultracentrifugării dau așa-numitele valori M_z. În sfîrșit, M_v se referă la masamoleculară calculată pe baza măsurătorilor viscozimetrice. Pentru c. relația dintre masa moleculară și gradul de polimerizare este $GP = M/162$, unde 162 este masa moleculară unității de anhidroglucoză. Măsurătorile de masă moleculară au arătat că c. de bumbac în stare nativă constă din circa 15 000, iar cea din lemn din cca 10 000 resturi de glucoză. În unele informații se afirmă că c. nativă prezentă în stratul secundar al peretelui celular este monodispersă. Pe de altă parte, în peretele primar celuloza este poli dispersă și are masa moleculară mai scăzută. Relația dintre viscozitatea intrinsecă și gradul de polimerizare este de forma :

$$[\eta] = K_m GP^{\alpha},$$

în care K și α au următoarele valori :

	K	α
C. în soluție cuproamoniacală	0,0319	0,657
Acetilceluloză în acetonă	0,0244	0,760
Nitroceluloză în acetonă	0,0142	0,933

Reactivitatea și accesibilitatea c. Fiecare unitate β-D-glucopiranozică din catena de c. are trei grupe hidroxil reactive, două secundare (HO-C_2 și HO-C_3) și una primară (HO-C_6). Dintre factorii care intervin, ionizarea grupelor hidroxil din c. este de importanță majoră în eterificare. Datorită efectelor inductive ale substituienților vecini. aciditatea și tendința de disociere crește în ordinea HO-C_6<HO-C_3<HO-C_2. Prin urmare este explicabil de ce HO-C_2 se eterifică cel mai ușor, comparativ cu celelalte grupe hidroxil. După substituția HO-C_2, aciditateagrupei HO-C_3 crește, ceea ce are ca rezultat mărirea reactivității acesteia. În ceea ce privește esterificarea, grupa hidroxil primară (HO-C_6) posedă reactivitatea cea mai mare. Un alt factor important în reacțiile c. se referă la accesibilitate, ceea ce înseamnă posibilitatea grupelor hidroxil de a interacționa cu agenții de reacție. De exemplu, grupele HO-6 care sînt cel mai puțin împiedicate steric prezintă reactivitatea cea mai mare față de substituienții voluminoși, comparativ cu celelalte grupe hidroxil. Morfologia c. are o influență deosebită asupra reactivității sale. Grupele hidroxil localizate în regiunile amorfe sînt cu o accesibilitate mai rdicată și reacționează ușor, în timp ce cele din domeniile cristaline cu un grad înalt de împachetare și cu interacțiuni puternice de legătură pot fi complet inaccesibile. Gradul de cristalinitate depinde de originea preparatului celulozic (tabelul 3).

Influența structurii cristaline asupra reactivității c. este prezentată în fig. 6. Atunci cînd fibrele de bumbac sînt tratate cu agenți de umflare puternici, pentru a distruge cristalinitatea, reactivitatea față de acetilare crește substanțial, în special dacă se omite uscarea. Condițiile drastice de uscare produc legături de hidrogen intercatenare puternice care reduc accesibilitatea grupelor hidroxilice. C. în stare umflată sau solubilizată are toate grupele hidroxil accesibile față de moleculele de reactant. Totuși, datorită naturii statistice a reacției, produsele omogene se obțin numai prin substituția completă a grupelor hidroxil (grad de substituție

Tabelul 3

Gradul de cristalinitate al unor probe de celuloză măsurat prin diferite tehnici

Tehnici	Bumbac	Bumbac mercerizat	C. din lemn	C. regenerată
Fizice				
difracție cu raze X	0,73	0,51	0,60	0,35
densitate	0,64	0,36	0,50	0,35
Adsorbție și umflare *chimică*				
deuterare sau reumezire	0,58	0,41	0,45	0,25
hidroliză acidă	0,90	0,80	0,83	0,70
oxidare cu periodat	0,92	0,90	0,92	0,80
sorbția iodului	0,87	0,68	0,85	0,6
formilare	0,79	0,65	0,75	0,35

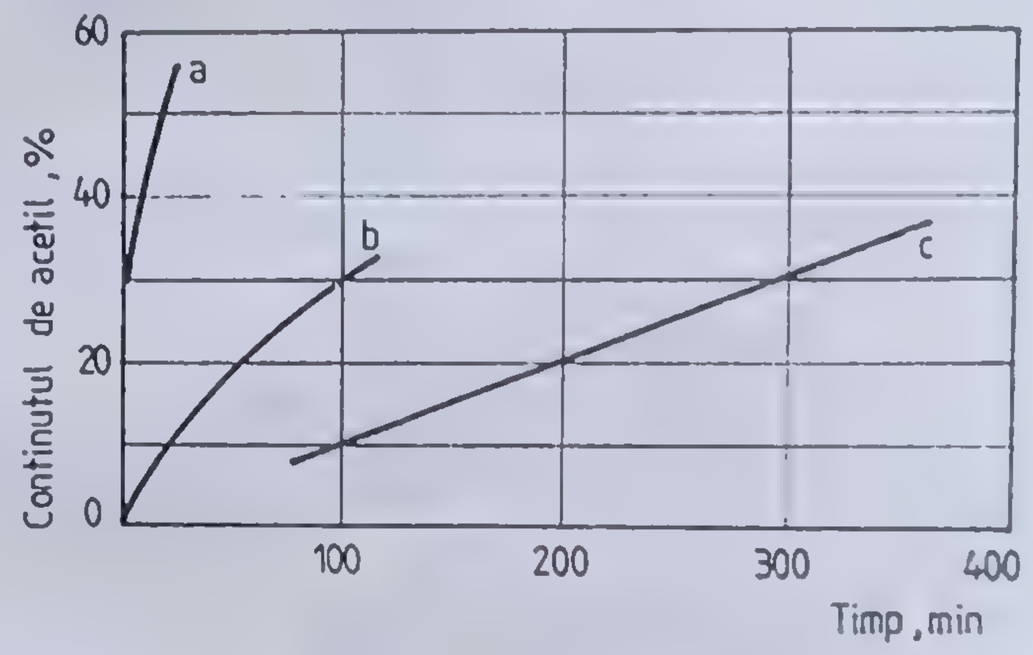


Fig. 6. Influența cristalinității și legăturilor de hidrogen asupra acetilării fibrelor de bumbac :

a) fibre inițiale ; *b*) cristalinitatea a fost distrusă prin tratament cu etilenamină. Uscarea ulterioară are ca efect formarea legăturilor de hidrogen ; *c*) cristalinitatea a fost distrusă ca la proba anterioară, iar uscarea a fost eliminată, astfel că legăturile de hidrogen nu se mai formează.

$GS = 3$). La grade de substituție mai scăzute decît 3 reacția conduce la secvențe statistice de unități care constau din următoarele componente :

1. unități de glucoză nereacționată ;
2. trei unități monosubstituite (derivați 2- ; 3- ; și 6-) ;
3. trei unități disubstituite (derivați 2,6- ; 3,6- ; 2,3-) ;
4. unități complet substituite (derivați 2,3,6-trisubstituiți).

Distribuția statistică globală a substituienților în funcție de gradul de substituție (GS) calculat teoretic este prezentată în fig. 7. Curbele care sînt în bună concordanță cu constatările experimentale arată că diferențele moderate în reactivitate nu influențează esențial distribuția globală a substituienților.

Umflarea și dizolvarea c. C. se umflă în diferiți solvenți. Gradul de umflare depinde de solvent precum și de natura probei de c. În cazul c. native cu structură fibroasă, modificările care au loc, mai mult sau mai puțin pronunțate, depind de modul în care umflarea este interfibrilară sau intrafibrilară. Mai general, diferențele provocate se deosebesc în termeni de umflare intercristalină și intracristalină. În primul caz agentul de umflare intră numai în regiunile dezordonate (amorfe) ale microfibrilelor de c. și între ele, în timp ce în cel de-al doilea caz sînt penetrate regiunile ordonate (cristaline).

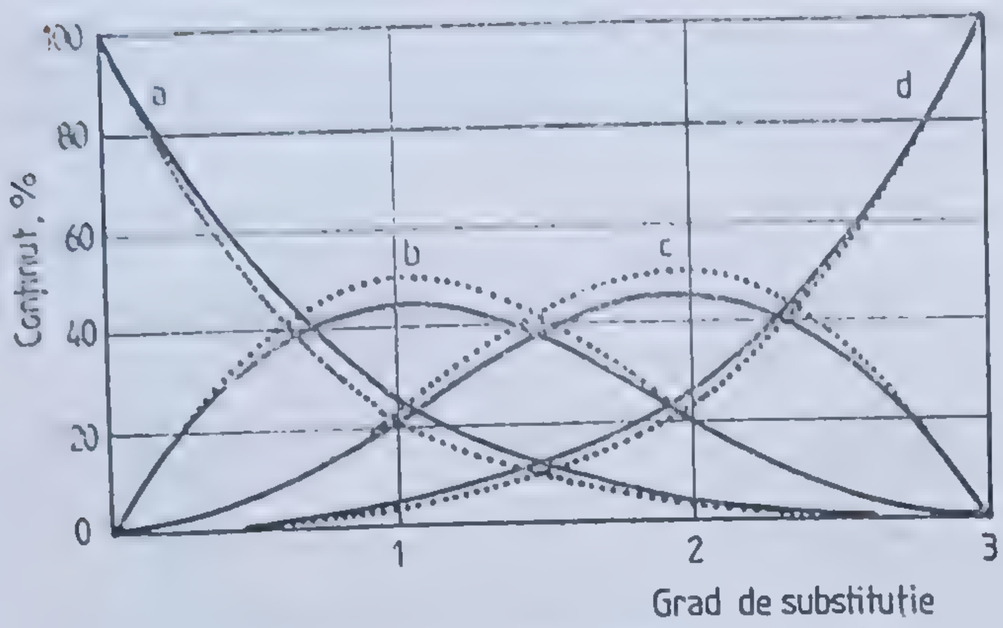


Fig. 7. Distribuția teoretică a unităților de glucoză : *a*) nesubstituite ; *b*) monosubstituite ; *c*) disubstituite ; *d*) trisubstituite.
Raportul constantelor de viteză 1 : 1 : 1 (HO—2 : HO—3 : HO—6) ; — — — raportul constantelor de viteză 5 : 1 : 2.

Tabelul 4

Formulele moleculare și proprietățile solvenților obișnuiți ai celulozei

Abreviere	Formula	Proprietăți
Soluție Schweizer (Cuoxam)	$Cu(NH_3)_4(OH)_2$	Culoare bleu-închis. Depolimerizează pronunțat c. în prezența oxigenului
CED (Cuen)	$Cu(en^*)_2(OH)_2$	Culoare bleu-închis. Depolimerizează c. în prezența O_2
Cadoxen	$Cd(en)_3(OH)_2$	Lipsit de culoare. Convenabil pentru măsurători optice
EWNN	$FeT_3{}^{**}Na_6$	Verzui. C. prezintă o bună stabilitate în acest solvent

* en — etilendiamină
** T — tartrat

Atunci cînd fibrele de c. uscate sînt expuse la umiditate, ele absorb apă și secțiunea lor transversală crește datorită umflării. La o umiditate relativă de 100 %, această umflare corespunde la o creștere de cca 25 % a diametrului fibrei. O creștere suplimentară a umflării are loc atunci cînd fibrele sînt imersate în apă. În direcție longitudinală modificarea dimensională este foarte mică. Retenția apei de către fibrele de c. la o umiditate relativă dată variază, după cum echilibrarea are loc prin desorbție sau prin adsorbție (histerezis). Preluarea apei scade continuu după uscarea și umezirea repetată a fibrelor. Factorii suplimentari care influențează capacitatea fibrelor de c. de a se umfla depind de compoziția lor chimică (conținutul de hemiceluloze, lignină).

C. se umflă în soluții de electrolit datorită penetrării ionilor hidratați care necesită un spațiu mai mare decît moleculele de apă. Umflarea intracristalină poate fi realizată cu soluții concentrate ale bazelor sau acizilor și ale unor săruri. Acest tip de umflare poate fi fie limitată, fie nelimitată. În primul caz agentul de umflare se combină cu c. ordonată în proporții stoechiometrice dar nu distruge complet legăturile interfibrilare. Ultimul tip se referă la cazurile în care agentul de umflare este voluminos și formează complecși cu c. prin scindarea legăturilor adiacente și separarea catenelor, ceea ce are ca rezultat dizolvarea.

Abilitatea soluțiilor de săruri anorganice de a umfla sau de a dizolva c. este corelată în mod obișnuit cu seria liotropă a ionilor solvatați, dar mecanismul este complicat.

Alcalile nu dizolvă c. nativă. În alcalii sînt solubile numai fragmentele de c. depolimerizată cu un grad scăzut de polimerizare. Unii compuși cuaternari de amoniu sînt mai eficienți în dizolvarea completă a c.

Un amestec de dimetilsulfoxid și paraformaldehidă are proprietăți interesante ca solvent al c. Totuși, efectul său depinde, cel puțin parțial, de formarea unui derivat de hidroximetilceluloză. Solvenții cei mai importanți ai c. sînt complecși ai metalelor cu baze anorganice : cuprietilendiamina (CED) și cadmietilendiamina (Cadoxen) (tabelul 4).

Capacitatea de dizolvare a solvenților menționați este determinată de formarea unui complex cu cele două grupe hidroxil secundare din c. și cu slăbirea legăturilor de hidrogen. Acești solvenți se utilizează pentru studiul proprietăților polimere ale c. (măsurători de viscozitate). Deoarece soluțiile sînt alcaline, c. poate suferi depolimerizare în prezența oxigenului.

Complecși de umflare-alcaliceluloze. Ca urmare a penetrării agentului are loc umflarea intracristalină, iar diagrama de difracție a razelor X se modifică, indicînd formarea unui complex c. - agent de umflare. Acest complex se formează numai la o concentrație dată a agentului de umflare. Cei mai importanți complecși de umflare a c. sînt cei cu hidroxidul de sodiu, deși compuși de adiție corespunzători se formează și cu alte baze organice și anorganice. Alcalicelulozele sînt compuși care se caracterizează prin relații stoechiometrice între alcalii și celuloza. Alcalicelulozele sînt intermediari extrem de importanți, deoarece ei prezintă o reactivitate mult îmbunătățită comparativ cu c. inițială. Reactivii pot penetra mai ușor în structura umflată a c. și astfel pot reacționa cu grupele hidroxil. De exemplu, obținerea alcalicelulozei, numită și mercerizare, este o treaptă importantă atunci cînd se produce xantogenatul de c. destinat fabricării fibrelor tip viscoză sau celofanului. Cînd fibrele de c. se mercerizează în soluție de hidroxid de sodiu 12 — 18 %, c. inițială (c. I) este transformată în c. II, iar dimensiunile unității cristaline elementare se modifică. Transformarea care are loc la concentrații diferite ale hidroxidului de sodiu depinde de originea probei și poate fi urmărită prin difracție cu radiații X. Din c. se pot prepara și așa-numiții compuși de incluziune. Conform acestei tehnici, c. umflată în apă este uscată prin intermediul unei serii de solvenți și solventul folosit final este inclus în structură la uscare. Solventul astfel inclus activează c. în reacțiile următoare :

Esteri ai c. cu acizii anorganici. C. se poate esterifica cu acizi anorganici, cum ar fi acizii azotic, sulfuric și fosforic. Dintre esterii anorganici, nitratul este cel mai important produs industrial.

Nitratul de c. se prepară în mod obișnuit cu amestecuri de nitrare alcătuite din acizii azotic și sulfuric. Prima treaptă de reacție include formarea ionului nitroniu :

$$HONO_2 + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

În treapta următoare ionul nitroniu electrofil atacă grupele hidroxil ale c. :

$$NO_2^+ + HO - Cel \rightleftarrows NO_2 - {}^+OH - Cel \rightleftarrows NO_2 - O - Cel + H^+$$

Esterificarea este influențată de apa rezultată care trebuie eliminată din sistem pentru creșterea gradului de substituție. Concentrația acidului azotic în amestecul de nitrare este în mod obișnuit 20—25 %. Gradul de nitrare poate fi reglat prin modificarea conținutului de apă. Solubilitatea și utilizările nitraților de c. sînt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

Sortimente industriale de nitraţi de celuloză

Grad de substituţie	Solvenţi	Aplicaţii
1,9—2,0	etanol	materiale plastice
1,9—2,3	eteri, etanol, eter-alcool	lacuri
2,0—2,3	esteri	filme
2,4—2,8	acetonă	explozivi

Ca produse secundare în procesul de nitrare se formează sulfaţi de **c.** Deoarece aceştia influenţează negativ stabilitatea nitratului de **c.**, grupele sulfat trebuie îndepărtate prin diferite tratamente iar acidul sulfuric format trebuie eliminat prin spălare.

Sulfaţii de **c.** pot fi preparaţi prin utilizarea combinaţiilor de reactivi prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

Reactivi convenabili pentru obţinerea sulfaţilor de celuloză

Acid sulfuric / etanol, propanol, butanol
Acid sulfuric fumans / trioxid de sulf
Trioxid de sulf / dioxid de sulf, dimetilformamidă, sulfură de carbon
Acid clorosulfonic / dioxid de sulf, piridină

Agentul activ este trioxidul de sulf (SO_3) prezent în acidul sulfuric fumans sau generat conform reacţiei :

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^- + SO_3$$

Trioxidul de sulf puternic electrofil adiţionează la grupa hidroxil iar ionul oxoniu intermediar este descompus în esterul sulfat şi proton :

$$Cel-OH + SO_3 \rightleftarrows [Cel-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{+}{O}}-SO_3^-] \rightleftarrows Cel-O-SO_3^- + H^+$$

Un alt mecanism propus :

$$Cel-OH + H_2SO_4 \rightleftarrows [Cel-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{+}{O}}H] + HSO_4^- \rightarrow$$

$$\rightarrow Cel-O-SO_3^- + H_3O^+$$

Sulfaţii de **c.** sînt solubili în apă şi pot fi utilizaţi ca agenţi de îngroşare.

Alţi esteri anorganici ai **c.** Un interes considerabil prezintă fosfaţii de **c.** ca urmare a proprietăţilor ignifuge care îi recomandă pentru utilizări textile. Fosforilarea poate fi realizată în diferite moduri : de exemplu prin încălzirea **c.** la temperaturi ridicate cu uree topită şi acid fosforic.
Alţi esteri ai **c.** care conţin fosfor includ fosfiţii, fosfinaţii şi fosfoniţii. De asemenea s-au preparat esteri ai acidului boric.

Esteri ai acizilor organici

Acetatul de **c.** a înlocuit nitratul de **c.** în multe produse. Soluţiile de acetat de **c.** în acetonă pot fi filate pe cale uscată cu obţinerea mătăsii acetat. Unele aplicaţii şi solvenţi ai acetatului de **c.** se prezintă în tabelul 7. Deoarece acetilarea **c.** are loc într-un sistem heterogen, viteza de reacţie este controlată de difuzia reactivilor în structura fibrei. Calitatea **c.** ca materie primă utilizată pentru mătase acetat este de o mare importanţă. Deşi lintersul de bumbac îndeplineşte condiţiile de calitate, în prezent majoritatea acetatului de **c.** se fabrică din **c.** din lemn, datorită costului convenabil şi accesibilităţii constante. Se utilizează atît **c.** obţinute prin procedeul sulfit, cît şi cele fabricate prin procedeul sulfat cu prehidroliză. Caracteristicile **c.** pentru acetilare sînt prezentate în tabelul 8.

Tabelul 7

Sortimente industriale de acetat de celuloză

Grad de substituţie	Solvenţi	Aplicaţii
1,8—1,9	Apă-propanol-cloroform	Compozite
2,2—2,3	Acetonă	Lacuri, plastice
2,3—2,4	Acetonă	Mătase acetat
2,5—2,6	Acetonă	Filme
2,8—2,9	Clorură de metilen-etanol	Folii izolante
2,9—3,0	Clorură de metilen	Produse diferite

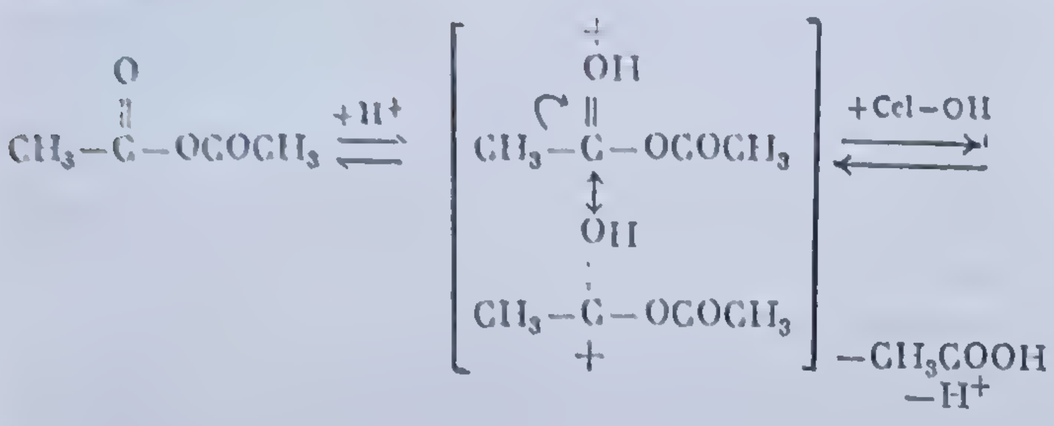
Tabelul 8

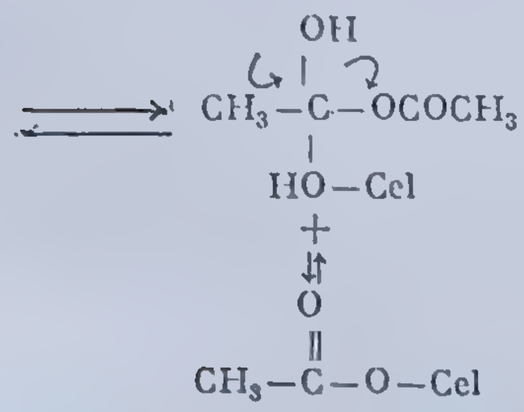
Caracteristicile celulozei destinate acetilării

α-celuloză (%)	> 95,6
Pentozane (%)	< 2,1
Viscozitatea intrinsecă (dm^3/kg)	550—750
Extractibile în eter (%)	< 0,15
Cenuşă (%)	< 0,08
Fier (mg/kg)	< 10

Acetatul de **c.** se obţine în mod obişnuit prin procedeul în soluţie. **C.** se tratează mai întîi cu acid acetic în prezenţa unui catalizator cum ar fi acidul sulfuric. Scopul acestei trepte de activare este umflarea fibrelor şi creşterea reactivităţii lor, precum şi scăderea gradului de polimerizare pînă la un nivel convenabil. Acetilarea este apoi realizată prin adăugarea anhidridei acetice şi a unor cantităţi de acid sulfuric drept catalizator în prezenţa acidului acetic. După acetilare completă se obţine triacetatul care se dizolvă. Acest acetat „primar" este în mod obişnuit parţial dezacetilat în soluţie apoasă de acid acetic pentru a realiza acetatul „secundar" cu un grad de substituţie mai scăzut de cca 2 pînă la 2,5. Procesul de acetilare a **c.** în stare fibroasă se conduce în prezenţa unui lichid convenabil, cum ar fi benzenul, în care produsul de reacţie este insolubil şi îşi păstrează forma fibroasă. Pentru acetilarea în stare fibroasă se poate utiliza, de asemenea, tratamentul cu anhidridă acetică în fază de vapori. Drept catalizatori, în afara acidului sulfuric, se pot utiliza acidul percloric şi clorura de zinc.
Acetilarea catalizată acid avansează conform următorului

mecanism :





După protonarea anhidridei acetice, ionul carboniu electrofil care se formează adiționează la atomul de oxigen al hidroxilului nucleofil al **c.** Acest intermediar este apoi descompus în acetat de **c.** și acid acetic, cu eliberarea protonului.

Alți esteri ai acizilor organici. Se cunosc propionatul și butiratul de **c.**, precum și esteri micști ca acetobutiratul, propiono-izobutiratul și propiono-valeriatul de **c.** Esterii micști se utilizează în compoziție atunci cînd se cer impermeabilizări față de apă și grăsimi. **C.** poate fi esterificată și cu acizi aromatici. Totuși, derivați cu o oarecare importanță sînt numai esterii **c.** cu acizii cinamic și salicilic. Se cunosc de asemenea esteri care conțin azot, cum ar fi de exemplu dialchil diaminoacetatul de **c.**, acetatul de *N*, *N*-dimetil-aminoacetatul de **c.** și propiono-3-morfolinbutiratul de **c.** Datorită prezenței substituienților bazici, acești derivați, deși insolubili în apă, pot fi dizolvați în soluții acide. Astfel de derivați se utilizează pentru acoperirea suprafețelor filmelor fotografice și a tabletelor pentru scopuri farmaceutice.

Esterii **c.** pot fi preparați prin tratarea alcalicelulozei cu diferiți agenți care includ halogenurile (sau sulfații) de alchil sau aril, oxizii alchenelor și compușii nesaturați activați prin grupe atrăgătoare de electroni. Astfel s-a obținut o gamă variată de produse industriale cu diferite utilizări (tabelul 9). Majoritatea eterilor **c.** sînt solubili în apă și posedă proprietăți similare, dar datorită unor caracteristici specifice acestia se completează și nu concurează în diverse aplicații. Solubilitatea în apă se realizează în general la grade foarte scăzute de substituție. Cu substituienți hidrofobi și la grade mari de substituție, eterii **c.** devin solubili în solvenți organici.

Alchileterii. Cei mai reprezentativi alchileteri fabricați industrial sînt metil- și etilceluloza. Metilceluloza este solubilă în apă rece, atunci cînd gradul de substituție este 1,4—2,0, în timp ce produsele complet substituite (*GS* 2,4—2,8) sînt insolubile în apă, dar solubile în solvenți organici. În primă treaptă se obține alcalicelulozа din linters de bumbac sau **c.** din lemn, printr-un proces similar cu cel de la fabricarea viscozei. Alchilarea se efectuează utilizînd cloruri de alchil. Reacția avansează conform unui mecanism SN2 (substituție nucleofilă bimoleculară) :

$$Cel-OH + HO^- \rightleftharpoons Cel-O^- + H_2O$$

$$Cel-O^- + R-Cl \rightleftharpoons Cel-OR + Cl^-$$

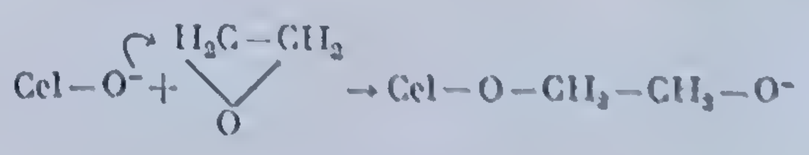
Ca produse secundare se formează metanol sau etanol :

$$R-Cl + HO^- \rightleftharpoons RO^- + HCl$$

$$RO^- + R-Cl \rightleftharpoons ROR + Cl^-$$

Soluțiile de metilceluloză formează geluri la temperaturi mai mari. Temperatura de gelifiere crește atunci cînd în metilceluloză se introduc grupe hidroxietil sau hidroxipropil. Hidroxietilceluloza și hidroxipropilmetilceluloza se prepară industrial prin reacția alcalicelulozei cu oxidul de etilenă sau propilenă și apoi cu clorură de metil. În mod similar, hidroxietilceluloza se obține prin tratamente consecutive cu oxid de etilenă și clorură de etil. Au fost fabricați, de asemenea, eteri ai **c.** cu grupe metil și etil. La viscozități care depășesc 600 $mN \cdot s \cdot m^{-2}$ (cP) soluțiile de metilceluloză sînt pseudoplastice, ceea ce înseamnă că viscozitatea aparentă scade cu creșterea vitezei de forfecare. Soluțiile cu viscozități scăzute au o comportare tixotropă. Alchileterii **c.** se utilizează ca aditivi pentru produse agricole (tratarea semințelor și pulberilor), alimentare (ca agenți de îngroșare și stabilizare), ceramice (agenți pentru îmbunătățirea viscozității), tehnico-chimice (îmbunătățirea curgerii), farmaceutice (tablete, suspensii, emulsii), pentru ciment, textile (încleiere și acoperire), produse de papetărie și stratificate din lemn.

Hidroxialchileterii. Hidroxialchilcelulozele se obțin prin reacția **c.** cu oxizii alchenelor sau clorhidrinele corespunzătoare. Reacția catalizată bazic este o reacție de substituție de tip SN2, a cărei viteză este proporțională cu produsul [epoxid] $[Cel-O^-]$. Preparatele industriale includ hidroxietil, și hidroxipropilceluloza pentru care se utilizează ca reactivi oxizi de etilenă și propilenă. Hidroxietilceluloza se formează conform reacției :



Tabelul 9

Tipuri industriale de eteri ai celulozei

Eter	Reactiv	Solvent	Grad de substituție
Metilceluloză	Clorură de metil, dimetilsulfat	Apă	1,5—2,1
Etilceluloză	Clorură de etil	Solvenți organici	2,3—2,6
Carboximetilceluloză	Cloroacetat de sodiu	Apă	0,5—1,2
Hidroxietilceluloză	Etilenă	Apă	1,3—3,0
Cianoetilceluloză	Oxid de acrilonitril	Solvenți organici	2,0

Oxidul de etilenă poate reacționa, de asemenea, cu ionii de hidroxil cu formare de etilenglicol :

$$HO^- + \underset{\curvearrowright}{H_2C-CH_2} \underset{\curvearrowleft}{\diagup O \diagdown} \rightarrow CH_2OH-CH_2O^-$$

În plus, oxidul de etilenă polimerizează la polietilenoxid. Grupa hidroxil primară terminală a substituientului reacționează suplimentar cu epoxidul, conducînd la catene laterale oxietilenice :

$$Cel-O-CH_2-CH_2OH + n\,H_2C-CH_2 \xrightarrow{HO^-} Cel-(O-CH_2CH_2)_{n+1}OH$$

Datorită acestei reacții gradul de substituție (*GS*) a hidroxialchil celulozelor este mai scăzut decît substituția molară (*SM*). Raportul *SM*/*SG* este o măsură a lungimii relative a catenelor laterale. În mod obișnuit numai jumătate din oxidul de etilenă reacționează cu **c.**, cealaltă jumătate se consumă în reacțiile secundare. Hidroxietilceluloza solubilă în apă are substituții molare care variază între 1,5 și 2,5. Produsul se utilizează ca agent de îngroșare pentru vopsele, pentru polimerizarea în emulsie a poliacetatului de vinil, pentru încleierea hîrtiei și pentru îmbunătățirea rezistenței în stare umedă a acesteia (împreună cu glioxal), în industria ceramică.

Carboximetilceluloza. Sarea de sodiu a carboximetilcelulozei (CMC) este cel mai utilizat derivat solubil în apă al celulozei. Ea se prepară din alcaliceluloză și sarea de sodiu a acidului monocloroacetic :

$$Cel-O^- + \overset{\curvearrowright}{C}H_2COO^- \longrightarrow Cel-O-CH_2COO^- + Cl^-$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad Cl$$

CMC se fabrică cu grade de substituție (*GS*) care variază între 0,4 și 1,4. Gradul de polimerizare este cuprins între 200 și 1000. Solubilitatea în apă a CMC crește odată cu mărirea *GS*. La valori ale *GS* de 0,6—0,8 se realizează o solubilitate bună în apă, în timp ce preparatele cu un *GS* de 0,05 — 0,25 sînt solubile numai în alcalii. Datorită prezenței grupelor carboxilice, CMC este un polielectrolit al cărui pK_a are valori care variază de la 4 la 5 în funcție de *GS*. CMC poate fi utilizată într-o varietate de produse cum ar fi detergenți, alimente (drept coloid protector și pentru cazurile în care este necesară o capacitate mare de legare a apei, stabilizatori etc.), înghețată, acoperiri pentru hîrtie, vopsele în emulsie, fluide de foraj, ceramică, produse farmaceutice și cosmetice.

Cianoetilceluloza. **C.** reacționează cu compuși α, β-nesaturați care conțin grupe puternic atrăgătoare de electroni pentru a forma eteri etilici substituiți. Cel mai obișnuit derivat de acest tip este cianoetilceluloza. Cianoetilarea necesită o cataliză bazică puternică și reacția se realizează în prezența hidroxidului de sodiu, folosind acrilonitril drept reactiv :

$$Cel-O^- + \overset{\curvearrowright}{C}H_2 = CH-\overset{\delta}{C}\equiv N \quad Cel-OCH_2CH_2CN + HO^-$$
$$\Big\| \qquad\qquad\qquad\qquad \Big\| \; + H_2O$$
$$Cel-O-CH_2-\overset{\curvearrowright}{C}H_2-C\equiv N \longrightarrow Cel-O-CH=CH-C::N^-$$

Anionul de **c.** format atacă atomul de carbon pozitiv din acrilonitril și rezultă un anion intermediar stabilizat prin rezonanță, care apoi adiționează un proton de la apă și se obține produsul cu eliminarea simultană a ionului hidroxil. Totuși, procesul este însoțit de reacții secundare, în care acrilonitrilul se consumă cu formarea 3,3'-oxidipropionitrilului :

$$2CH_2 = CHCN + H_2O \rightarrow O(CH_2CH_2CN)_2$$

Cianoetilcelulozele cu grad ridicat de substituție de circa 2,5 sînt solubile în solvenți organici polari. Datorită unei constante dielectrice mari și unui factor de disipare scăzut, cianoetilcelulozele se utilizează pentru rășinile folosite la lămpile fosforescente și electroluminiscente. **C.** sulfat cianoetilate cu un grad de substituție de numai 0,2 se utilizează la fabricarea hîrtiilor electroizolante pentru transformatori. Hîrtia cianoetilată are, de asemenea, o bună stabilitate termică și dimensională.

Xantogenatul de celuloză. Prepararea fibrelor de viscoză și a celofanului se efectuează prin intermediul xantogenatului care, prin urmare, este un derivat extrem de important al celulozei. Tratamentul alcalicelulozei cu sulfura de carbon are ca rezultat formarea xantogenatului de celuloză (ditio carbonat) :

$$Cel-O^- + \overset{\curvearrowright}{C}\underset{S}{\overset{S}{\rightleftharpoons}} \rightleftharpoons Cel-O-\underset{S}{\overset{\|}{C}}-S^-$$

În prima treaptă **c.** se tratează cu hidroxid de sodiu 18 % la 15 — 30°C. După separarea excesului de hidroxid de sodiu prin presare, alcaliceluloza este destrămată și supusă maturării alcaline pentru a reduce gradul de polimerizare la 200 — 400. Xantogenarea se efectuează apoi la 25 — 30°C, timp de cca 3 h și are ca rezultat obținerea unui produs cu *GS* aproximativ 0,5. Xantogenatul de **c.** se dizolvă în soluție apoasă de hidroxid de sodiu, iar soluția obținută, vîscoasă, de culoare oranj, este numită viscoză. După maturarea soluției de viscoză, aceasta se filtrează și se filează într-o baie acidă (acid sulfuric și săruri) în care **c.** este regenerată pentru a forma filamentele fine de mătase :

$$Cel-O-\underset{S}{\overset{\|}{C}}-S^- \xrightarrow{H^+} Cel-OH + CS_2$$

Celofanul se obține prin presarea viscozei printr-o fantă îngustă într-o baie acidă pentru a forma o folie subțire.

Reticularea **c.** În scopul îmbunătățirii proprietăților fibrelor **c.**, în special pentru aplicații textile, s-a studiat reticularea în sisteme heterogene pentru a menține structura fibroasă. În mod obișnuit se utilizează pentru reticulare agenți capabili de a forma legături eterice cu grupele hidroxil ale **c.** Legăturile esterice sînt de asemenea posibile dar nu sînt indicate datorită stabilității lor scăzute față de alcalii. În **c.** se pot introduce noi grupe reactive care să funcționeze ca puncte de cuplare. Cele mai practicate reticulări sînt cele care utilizează aldehide sau dialdehide, cum ar fi aldehida formică și glioxalul. S-a observat în tratamentul **c.** că aldehida formică în prezență de acizi îmbunătățește rezistența în stare umedă a fibrelor. Ulterior s-a stabilit că aldehida formică condensează cu grupele hidroxil ale **c.**, producînd legături eterice intermoleculare, deși nu se cunoaște în ce măsură participă în această reacție grupele hidroxil secundare din unitatea glucopiranozică :

$$2\,Cel-OH + HCHO \xrightarrow{H^+} Cel-O-CH_2-O-Cel + H_2O$$

Majoritatea tehnologiilor de reticulare a **c.** se bazează pe utilizarea unor precondensate ale aldehidei formice cu amide care includ uree, triazine și carbamați. De exemplu, ureea și derivații săi condensează cu aldehida formică, conform ecuației :

$$2CH_2O + HN-\underset{\underset{R}{|}}{C}-NH \rightarrow HOCH_2-N-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\underset{O}{\|}}{C}}-N-CH_2OH$$

(R = H sau substituent)

După impregnarea substratului celulozic cu o soluție care conține precondensate ureo-formaldehidice și încălzirea pentru un scurt timp la 130 — 160°C are loc reticularea :

$$2Cel-OH + HOCH_2-N-C-NCH_2OH \quad (R\ O\ R)$$

$$-Cel-OCH_2-N-C-NCH_2O-Cel \quad (R\ O\ R)$$

Un asemenea tratament al țesăturilor are ca rezultat îmbunătățirea tuturor proprietăților textile. Pentru a obține cele mai bune efecte se pot utiliza derivați ciclici de uree.

Grefarea **c.** Deoarece prin reticulare se formează rețele rigide tridimensionale, pentru modificarea **c.** se recomandă grefarea care prin ramificațiile create pe catena de bază nu afectează proprietățile dorite ale fibrelor inițiale. Copolimerizarea grefată s-a aplicat unei game largi de materiale celulozice care includ bumbacul, hîrtia, celofanul și lemnul, dar pînă în prezent aplicațiile industriale sînt mirore. Deși **c.** poate fi grefată în sistem omogen, folosind derivați solubili ai **c.** sau solvenți convenabili, grefarea se realizează în mod obișnuit în sistem heterogen și este influențată mult de structura fizică a **c.** Majoritatea metodelor de grefare includ polimerizarea monomerilor vinilici de tipul $CH_2 = CH - X$, unde X este halogen, $-CN$, $-NO_2$, sau substituent organic. Metodele de grefare pot fi în principiu împărțite în trei categorii, și anume : polimerizarea radicalică, polimerizarea ionică și condensarea sau polimerizarea prin adiție. O reacție de grefare inițiată prin radicali liberi poate fi generată atunci cînd un monomer vinilic este polimerizat în prezența **c.** Grefarea este inițiată prin extracția unui hidrogen din **c.** de către un macroradical în creștere sau de un radical creat din catalizator. Prima cale este numită transfer de catenă. În ambele cazuri un electron neîmperecheat este extras de pe catena de **c.** care inițiază grefarea. Ca și alte reacții radicalice, reacțiile de grefare cuprind trei trepte : inițierea, propagarea și terminarea, ilustrate prin următoarele ecuații :

Crearea de radicali inițiatori: $I \rightarrow 2R.$

Inițierea radicalilor homopolimeri: $R. + M \rightarrow RM.$ etc.

Transfer de catenă la **c.**: $RM_x^{\cdot} + Cel-H \rightarrow RM_xH + Cel.$

Inițierea copolimerizării grefate: $Cel. + M \rightarrow Cel\,M.$

Creșterea catenelor laterale grefate (propagarea) :

$$Cel-M. + M - Cel-M_2 \text{ etc.}$$

Terminarea homopolimerizării: $M_x^{\cdot} + M_{x+n}^{\cdot} \rightarrow M_{2x+n}$

Terminarea grefării: $Cel-M_x^{\cdot} + Cel-M_{x+n}^{\cdot} \rightarrow Cel-M_{2x+n}$

Reticularea: $Cel-M_x^{\cdot} + Cel-M_{x+n}^{\cdot} \rightarrow Cel - M_{2x+n} - Cel$

Pentru inițiere se utilizează peroxizi sau compuși azo ce pot fi descompuși la radicali liberi (R.) și care generează radical monomeri creșcători. Datorită transferului de catenă către **c.** se inițiază ramificarea și catena laterală începe să crească. Unii compuși, cum ar fi cei care conțin grupe tiol (—SH) facilitează transferul de catenă. Grupele tiolice, care conduc la randamente mai mari de grefare, pot fi introduse în **c.** prin reacția cu etilensulfură :

$$Cel-OH + H_2C-CH_2 \rightarrow Cel-O-CH_2CH_2SH \quad (S)$$

După eliminarea unui hidrogen din grupa tiol de către un macroradical, catena se termină prin generarea unui radical tiol :

$$Cel-O-CH_2CH_2SH + R \rightarrow R-H + Cel-O-CH_2CH_2S.$$

Apoi începe formarea polimerului grefat :

$$Cel-O-CH_2CH_2S. + n(CH_2=CHX) \rightarrow$$

$$Cel-O-CH_2CH_2S-(CH_2-CHX)_n$$

O altă metodă pentru a îmbunătăți grefarea implică generarea de specii inițiatoare în substratul celulozic umflat. Deoarece concentrația monomerului în sistem este scăzută, speciile reactante au o șansă mai mare de a iniția copolimerizarea grefată decît homopolimerizarea monomerilor. Pentru a produce radicali, substratul celulozic poate fi saturat cu persulfat de potasiu. O altă metodă folosește impregnarea **c.** cu săruri feroase, urmată de tratamentul cu soluție de monomer în prezența apei oxigenate. Radicalii hidroxil apar în sistem conform reacției :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO\cdot$$

Radicalii hidroxil pot reacționa cu **c.**, inițiind reacția de copolimerizare grefată, sau pot reacționa cu monomerul, ceea ce are ca rezultat homopolimerizarea. Un sistem redox similar se bazează pe utilizarea ionilor de ceriu care produc radicali prin oxidarea directă a **c.** și care inițiază astfel polimerizarea :

$$Cel-H + Ce^{4+} \rightarrow Cel\cdot + Ce^{3+} + H^+$$

$$Cel\cdot + M \rightarrow \text{copolimer grefat}$$

Inițiatori mai specifici sînt ionii Mn^{3+} în soluție apoasă care permit o grefare eficientă a monomerilor acrilici și metacrilici pe **c.** însoțită de o cantitate foarte mică de homopolimer ($\leqslant 2\ \%$). În alte procedee, grupele capabile de a da radicali, de exemplu hidroperoxizii, sînt introduși în **c.** prin tratamentul **c.** cu ozon. Hidroperoxizii sînt descompuși direct sau în prezența agenților reducători la radicali care inițiază copolimerizarea grefată :

$$Cel-O_2H + Fe^{2+} \rightarrow Cel-O\cdot + Fe^{3+} + HO^-$$

$$Cel-O_2H + Fe^{2+} \rightarrow Cel-O^- + Fe^{3+} + HO\cdot$$

$$Cel-O\cdot + M \rightarrow \text{copolimer grefat}$$

$$HO\cdot + M \rightarrow \text{homopolimer}$$

Pentru inițierea grefării s-au utilizat atît radiațiile UV, cît și cele cu energie ridicată, cum ar fi radiațiile gamma de la o sursă de ^{60}Co sau electronii rapizi. Radicalii creați pe celuloză inițiază grefarea în prezența monomerilor vinilici. Totuși, **c.** iradiată este degradată datorită scindării legăturilor glucozidice. În sfîrșit, radicalii pot fi realizați prin măcinare sau prin descărcări electrice, dar metodele au utilizări limitate.

Schimbători de ioni pe bază de **c.** **C.** este convenabilă pentru unele aplicații în care sînt necesare matrice solide și inerte cu suprafața mare. Introducerea substituenților acizi sau bazici în catena de **c.** are ca rezultat obținerea de schimbători de ioni cationici sau anionici (tabelul 10).

Tabelul 10

Schimbători de ioni pe bază de celuloză

Denumirea	Grupa funcțională
Schimbători de cationi	
Fosfat de celuloză (P-celuloză)	$-OPO_3^{2-}$
Sulfoetilceluloză (SE-celuloză)	$-O_3C_2H_3SO_3^-$
Carboximetilceluloză (CM-celuloză)	$-OCH_2COO^-$
Celuloză oxidată	$-COO^-$
Schimbători de anioni	
Aminoetilceluloză (AE-celuloză)	$-OC_2H_4\overset{+}{N}H_3$
Dietilaminoetilceluloză (DEAE-celuloză)	$-OC_2H_4\overset{+}{N}(C_2H_5)$
Trietilaminoetilceluloză (TEAE-celuloză)	$-OC_2H_4\overset{+}{N}(C_2H_5)_3$
ECTEOLA-celuloză (produs de condensare dintre epiclorhidrină, trietanolamină și celuloză)	

Deşi schimbătorii de ioni pe bază de c. sînt mai puţin stabili chimic decît produsele sintetice, iar capacitatea lor de schimb este mai scăzută, aceştia se utilizează în particular pentru problemele de separare biochimică care includ molecule mari de tipul proteinelor. Schimbătorii de ioni celulozici sînt accesibili sub formă de pulberi, fibre şi hîrtie şi pot fi folosiţi pentru diferite tipuri de tehnici de separare cum ar fi cromatografia pe coloană, pe hîrtie sau în strat subţire.

C. *schimbătoare de cationi*. C. schimbătoare de cationi sînt de două tipuri : de tip slab acid, care conţin grupe carboxilice, şi de tip puternic acid, care conţin grupe sulfonice sau fosforice. Cel mai obişnuit schimbător de ioni cu grupe carboxilice este CMC. cu *GS* scăzut, care are o capacitate de schimb de 0,4—0,7 mechiv/g. Produsele cu capacitate mai mare nu pot fi aplicate în cromatografie fără a fi reticulate pentru a preveni umflarea excesivă. Alţi schimbători de ioni celulozici cu grupe carboxilice pot fi obţinuţi prin oxidare, de exemplu, cu dioxid de azot care transformă grupele hidroxil primare în grupe carboxil. Sulfoetilceluloza reprezintă un schimbător cationic de tip puternic acid şi se prepară prin reacţia acidului α-cloroetansulfonic cu c. în prezenţa hidroxidului de sodiu :

$$Cel{-}OH + ClCH_2CH_2SO_3Na + NaOH \rightarrow$$

$$\rightarrow Cel{-}OCH_2CH_2SO_3Na + NaCl + H_2O$$

Capacitatea de schimb a produsului este de cca 0,5 mech/g. Sulfometilceluloza s-a obţinut de asemenea utilizînd monoclorometansulfonat sintetizat din diclorometan şi sulfit de sodiu. Fosfomonometilceluloza, un schimbător de cationi bifuncţionali, s-a realizat prin reacţia dintre sarea disodică a acidului clorometilfosforic şi c:

$$Cel{-}OH + ClCH_2PO_3Na_2 + NaOH \rightarrow Cel{-}OCH_2PO_3Na_2 +$$

$$+ NaCl + H_2O$$

C. *schimbătoare de anioni*. Aminoetilceluloza, un schimbător de anioni slab bazic, se prepară din reacţia c. cu acidul α-aminoetilsulfuric în prezenţa hidroxidului de sodiu :

$$Cel{-}OH + H_2NCH_2CH_2OSO_3H + NaOH \rightarrow$$

$$Cel{-}OCH_2CH_2NH_2 + NaHSO_4 + H_2O$$

Capacitatea de schimb este de cca 0,2 mechiv/g, dar poate fi crescută după reticulare pînă la 0,7 mechiv/g. Dietilaminoetilceluloza (DEAE-c.) se obţine din linters de bumbac reticulat în prealabil cu aldehida formică sau 1,3-dicloropropanol, folosind ca reactiv 2-clorotrietilamina. Schimbătorii de anioni celulozici cuaternari s-au preparat prin reacţia DEAE-c. cu halogenuri de alchil în condiţii anhidre, pentru a obţine de exemplu trietilaminoetilceluloza (TEAE-c.). După reacţia c. cu epiclorhidrina şi trietanolamina în prezenţa unui exces de alcalii se poate realiza un alt schimbător de anioni denumit ECTEOLA-c. care are o capacitate de schimb de 0,3—0,4 mechiv/g. În plus faţă de tipurile menţionate anterior, s-au preparat diferiţi schimbători de ioni celulozici care conţin grupe capabile de a complexa preferenţial ionii metalelor grele. Adsorbanţii imunologici specifici pentru izolarea anticorpilor din ser s-au obţinut prin ataşarea de antigene corespunzătoare la c. schimbătoare de ioni sau la produsele nemodificate.

Acetobutiraţii de c. pot fi obţinuţi prin tratarea c. impregnată în prealabil în acid acetic, cu un amestec de acetilare care conţine 375% anhidridă acetică, 400% acid butiric şi 7 % acid sulfuric, raportat la masa c. Procesul de acetilare se termină în mediu omogen. În aceste condiţii, rezultă un ester care conţine în medie 0,5—1 resturi de acid butiric şi 2—2,5 resturi de acid acetic pentru fiecare unitate structurală elementară. Pentru mărirea conţinutului de acid butiric în esterul mixt trebuie să se mărească cantitatea de acid butiric în amestecul de esterificare. Acetobutiraţii de c. cu $GS = 3$ sînt solubili în acetonă. Acest ester mixt are o higroscopicitate redusă în comparaţie cu acetatul de c., ceea ce prezintă o importanţă mare la utilizarea acestui produs la fabricarea lacurilor şi materialelor electroizolante. Un dezavantaj al acetobutiraţilor de c. (în comparaţie cu acetatul de celuloză) îl constituie rezistenţa redusă a articolelor din aceşti esteri.

Hidratceluloza. Dacă c. se dizolvă şi se precipită din soluţia care se regenerează din unii compuşi de adiţie, cum ar fi alcaliceluloza, moleculele nu se mai reasamblează în reţeaua caracteristică a c. I ci într-o modificare alotropă. Această modificare este cunoscută ca hidratceluloza (c. II). Hidratceluloza se poate obţine prin dizolvarea c. şi precipitarea sa din soluţie, prin acţiunea alcaliilor concentrate asupra c. şi descompunerea ulterioară alcaliicelulozei formate, prin esterificarea şi saponificarea ulterioară a esterilor de c. şi prin măcinarea fibrelor de c. În comparaţie cu c. naturală, hidratceluloza obţinută atît cu distrugerea cît şi fără distrugerea structurii morfologice are o higroscopicitate şi o capacitate de fixare a coloranţilor mai ridicate, precum şi o viteză de hidroliză mai mare.

Benzilceluloza se obţine prin reacţia clorurii de benzil cu c. în prezenţa soluţiilor concentrate de alcalii :

$$Cel\,OH + NaOH + C_6H_5CH_2Cl \rightarrow Cel - O - CH_2C_6H_5 +$$

$$+ NaCl + H_2O$$

Reacţia este însoţită şi de procese secundare, în urma cărora se produce hidroliza clorurii de benzil cu formarea alcoolului benzilic şi eterului benzilic.

Benzilceluloza este hidrofobă şi prin urmare are însuşiri electroizolante superioare. De aceea, sub formă de lacuri sau pelicule, benzilceluloza se utilizează pentru izolări electrice şi pentru fabricarea mantalelor de cablu. În practică se folosesc benzilceluloze cu $GS = 2{,}25 - 2{,}5$, solubile în solvenţi diferiţi (amestecuri de alcool şi benzen, alcool şi toluen, dicloroetan, acetat de etil, acetonă). Produsele obţinute din benzilceluloză sînt mai puţin stabile la temperaturi scăzute (păstrarea elasticităţii) decît cele din etilceluloză. De asemenea, stabilitatea la lumină a benzilcelulozei este relativ mică.

Bibl.. : Frey-Wyssling, A., *The Plant Cell Wall*, Gebrüder Borntraeger, 1976, Shuler, M.L., *Utilization and Recycle of Agricultural Wastes and Residues*, CRC Press, 1980 ; Sjöstrom, E., *Wood Chemistry. Fundamentals and Applications*, Academic Press, 1981.

CEMENTARE. 1. Fenomen de schimb între două specii metalice, dintre care una se găseşte în stare ionică ($M_{1,aq}^{z_1+}$), hidratată, iar cealaltă în stare elementară, divizată (M_2). Potenţialul de electrod normal standard $\varepsilon^{o}_{M_1^{z_1+}/o}$ al metalului M_1 este mai pozitiv decît $\varepsilon^{o}_{M_2^{z_2+}/o}$, al celuilalt. La punerea în contact a ionilor $M_{1,aq}^{z_1+}$ cu M_2, are loc procesul de transfer de sarcină :

$$z_2M_{1,aq}^{z_1+} + z_1M_2 \rightarrow z_2M_1 + z_1M_{2,aq}^{z_2+},$$

în urma căruia specia M_1 se poate extrage din soluţie. De exemplu, cuprul se poate recupera, prin c., în stare metalică, din soluţii ce conţin ioni Cu^{2+} prin adaos de pilitură de fier. C. conduce la o fază metalică nouă, spre deosebire de coroziune (coroziune galvanică), unde procesul anodic reprezintă oxidarea metalului mai puţin nobil şi nu se formează fază metalică nouă.

2. Tratament termochimic la interfața metal/gaz, soldat cu concentrarea carbonului, azotului, cromului, aluminiului etc. în stratul superficial al unei piese de oțel, pentru a-i mări duritatea și pentru a-i crește rezistența la uzură. În timpul tratamentului, la interfața metal/gaz are loc următoarea succesiune de reacții :
— descompunerea chimică a compusului gazos ; formarea unuia sau a mai multor compuși, eventual a unei soluții solide cu metalul ; difuzia elementelor noi în soluția solidă și în straturile adiacente ale metalului ; eventuala regenerare a compusului gazos prin reacții secundare. De exemplu, carburarea se poate efectua cu CO, CO_2 sau o hidrocarbură (CH_4, C_3H_8). Gazele se introduc în atmosfera aflată în contact cu metalul supus tratamentului sau se obțin chimic (ex. $BaCO_3 + C = 2CO + BaO$). Carbonul ce rezultă de pe urma descompunerii compusului în care este conținut se combină cu fierul, dînd, în stratul superficial, cementita (carbură), care pătrunde în metal, prin difuzie :

$$2CO \xrightarrow{+Fe} Fe_3C + CO_2$$
$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

sau
$$CO \xrightarrow{+Fe} Fe_3C + 2H_2$$

Temperatura la care se face tratamentul este cuprinsă între 850 și 1000°C și este cerută de solubilitatea mare (2% masă) a C în austenită.
Recent, carburarea s-a extins și la W și Mo, în scopul protejării lor cu un strat superficial de carbură foarte dur.
Dacă în atmosfera în care se face tratamentul se introduce amoniac, se obține nitrurarea metalului, iar dacă amoniacul este însoțit și de un compus de carburare, se realizează o carbonitrurare.
Este posibilă și metalizarea în atmosferă oxido-reducătoare, halogenată, la echilibru (metoda Galmiche — O.N.E.R.A.). Pentru aceasta elementul care se depune (și care trebuie să fie mai electropozitiv) este transferat în fază de vapori. Cele două metale trebuie să aibă un domeniu de solubilitate reciprocă. Astfel se poate depune Cr pe Fe și Fe pe Ni. Tratamentul se efectuează într-o incintă în care se găsesc H_2 sub presiune, o halogenură metalică volatilă și metalul ce se depune, fin divizat ; temperatura e cuprinsă între 850 și 1150°C.
3. Realizarea unui strat de aliaj protector (zincare, cadmiere), pe suprafața unui metal (substrat), utilizînd un alt metal, în stare de pulbere ; încălzirea substratului facilitează difuzia pulberii metalice într-însul.
C. este termen generic pentru alitare, cromatare, șerardizare.

CEMENTITĂ v. CARBURI METALICE

CENTRALĂ NUCLEARĂ, sistem de conversie a energiei termice, de origine nucleară, în energie electrică. Componentele principale ale unei centrale nucleare-electrice sînt : reactorul nuclear, schimbătorul de căldură cu generatorul de abur, turbinele de înaltă și de joasă presiune, generatorul electric, pompele de circulare și recirculare a agentului termic (fig. 1). În principiu, funcționarea unei c.n. electrice constă în următoarele : combustibilul nuclear este „ars" în reactorul nuclear, fiind supus reacției de fisiune în lanț, din care rezultă o cantitate imensă de energie termică, preluată de agentul termic. Agentul termic, adică apa obișnuită, prin preluarea căldurii de fisiune nucleară se încălzește puternic, atingînd temperatura de 250 ... 540 °C, la presiunea de 120 — 150 kgf/cm² și este condus în generatorul de abur. Aburul supraîncălzit din generatorul de abur este condus la turbinele de înaltă presiune, după care, avînd încă o temperatură suficient de

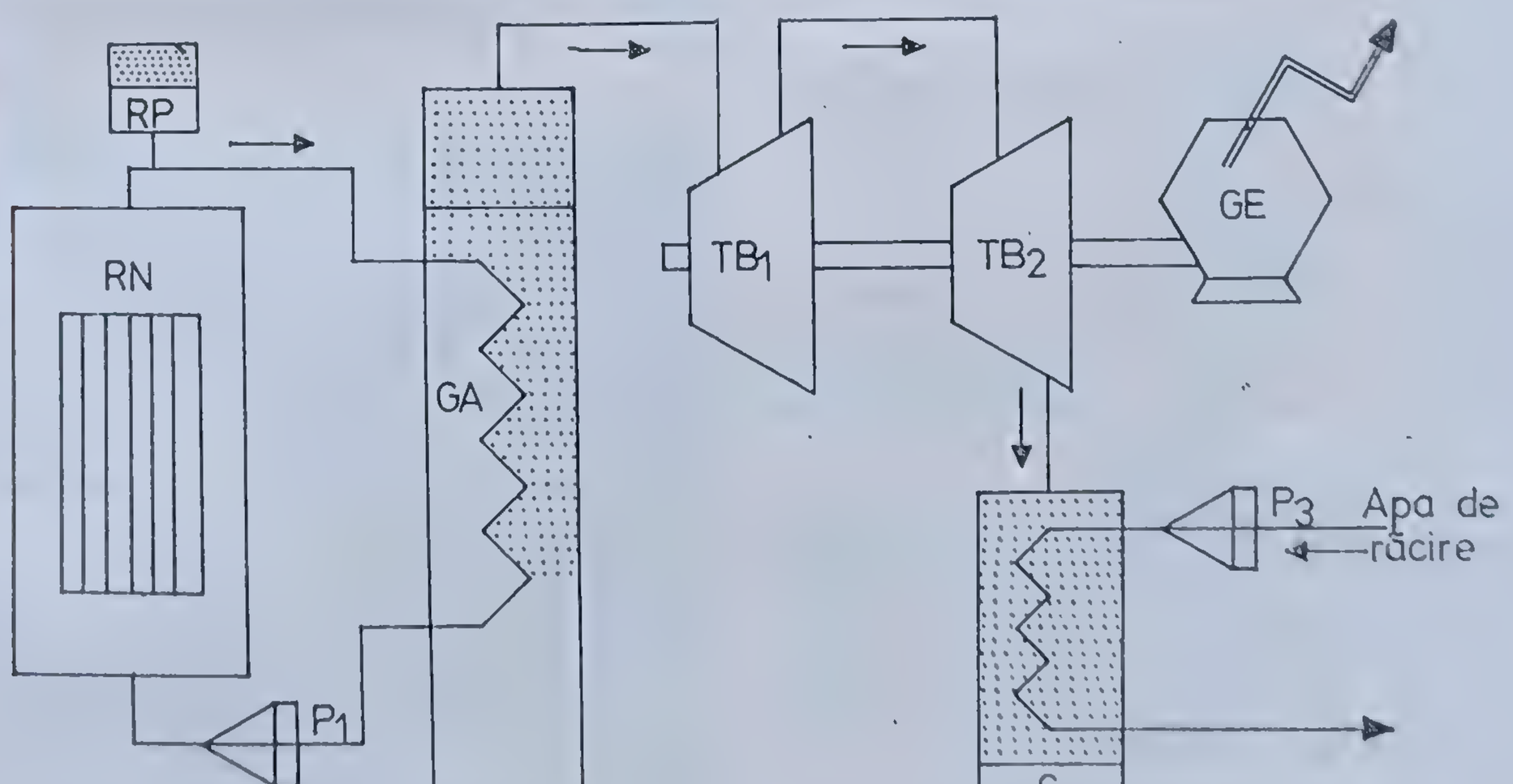


Fig. 1. Schema de principiu a unei centrale nucleare electrice :
RN — reactor nuclear ; *RP* — regulator de presiune ; *GA* — generator de abur ; TB_1 — turbina de presiune înaltă ; TB_2 — turbina de presiune joasă ; *GE* — generator electric ; *C* — condensator ; P_1 — pompa de circulare a agentului de răcire în circuitul primar ; P_2 — pompa de recirculare a apei în circuitul secundar ; P_3 — pompa de circulare a apei de răcire în condensator.

ridicată și o presiune corespunzătoare, intră în turbinele de joasă presiune. Turbinele pun în mișcare generatoarele electrice, care produc curentul electric ce se livrează în rețeaua electrică a sistemului național.

C.n. electrice, aflate în prezent în funcțiune sau în construcție (în total peste 300), sînt dotate cu reactori nucleari de diferite tipuri (filiere), dintre care mai răspîndiți sînt următorii: PWR = reactor cu apă obișnuită sub presiune; BWR = reactor cu apă în fierbere; PHWR = reactor cu apă grea sub presiune; GCR = reactor răcit cu gaz și moderat cu grafit; FBR = reactor reproducător, cu neutroni rapizi, care poate fi răcit fie cu metale topite (Na), fie cu gaz.

Un loc de frunte în energetica nucleară îl ocupă reactorii nucleari de tip PWR, GCR și PHWR. În U.R.S.S., S.U.A. și alte state, tipul PWR este cel mai răspîndit, iar în Canada și în cîteva țări din Europa, America Latină și Asia, tipul PHWR cîștigă teren tot mai mult. În tabelul 1 se prezintă unele caracteristici ale reactorilor nucleari VVER care fac parte din filiera PWR (U.R.S.S.), cu mare perspectivă în viitor.

Tabelul 1

Caracteristica	Reactor VVER—440	Reactor VVER—1000
Puterea electrică, MW	440	1 000
Puterea termică, MW	1 375	3 000
Randament global, %	32	33
Cantitatea de abur produsă, t/h	3 000	3 000
Presiunea aburului uscat în generator, 10^{-3} N/m^2	47	47
Presiunea aburului la intrarea în turbine, atm	44	60
Debitul apei în reactor, m^3/h	39 000	76 000
Temperatura apei la intrarea în reactor, °C	269	289
Încărcătura de uraniu, tone	42	66
Îmbogățirea medie a combustibilului în ^{235}U%	3,5	3,3—4,4
Gradul mediu de ardere a combustibilului, MW/zi	28,6	26—40
Timpul mediu de funcționare între două reîncărcări cu combustibil nuclear, h	7 000	7 000

Componenta cea mai importantă a unei c.n. electrice este reactorul nuclear. O c.n electrică poate conține unul sau mai mulți reactori nucleari, adică un grup sau 2—4 grupuri, astfel dimensionate încît să însumeze o putere electrică optimă, în sensul că supradimensionarea puterii reactorilor nucleari implică probleme extrem de dificile pentru dimensionarea celorlalte componente, cum sînt generatoarele de abur, turbinele, precum și toate circuitele agentului de răcire (termic), împreună cu sistemul de pompe pentru circularea și recircularea agentului termic, atît în zona activă a reactorului nuclear cît și în afara reactorului.

În prezent, dimensionarea optimă a reactorilor se face în limita de 200, 400 și 1 000 MW per grup și, de obicei, o c.n. electrică poate cuprinde 1 — 4 grupuri. În U.R.S.S. reactorul de tip VVER de 1000 MW este considerat ca reactorul cu mari perspective, pentru construcția de c.n. în viitor. Partea principală o constituie *zona de reacție* sau *zona activă*. În această zonă se află introdus combustibilul nuclear sub formă de elemente combustibile (bare de diferite forme geometrice prevăzute cu o „cămașă" prin care sau printre care circulă agentul moderator și de răcire), precum și moderatorul, care poate fi grafit, apă obișnuită sau apă grea. Acesta are rolul de a reduce energia (viteza) neutronilor rapizi rezultați din reacția de fisiune nucleară și de a-i transforma în neutroni termici cu o energie de circa 0,5 eV, adică cu o viteză de circa 2200 m/s. Zona activă este înconjurată de un perete constituit din materiale ce reflectă neutronii (reflector). Astfel se reduc substanțial scăpările de neutroni în afara zonei active, contribuind la menținerea unei economii substanțiale a neutronilor, ceea ce are un efect pozitiv pentru reducerea *masei critice* necesare pentru întreținerea reacției de fisiune în lanț, producînd o economie prin reducerea încărcăturii de combustibil nuclear, pe de o parte, și o protecție biologică contra neutronilor, pe de altă parte. Energia termică rezultată din fisiune este evacuată prin intermediul agenților de răcire (agentul termic), care au rol de caloportor. Agentul termic circulă într-un circuit închis, preia energia termică din *zona activă* și o cedează unui alt agent termic, secundar, într-o instalație denumită *schimbător de căldură*. Acesta se întoarce în zona activă, prin pompare, asigurîndu-se astfel, în mod continuu, evacuarea căldurii de fisiune și încălzirea agentului termic secundar, apa, pentru producerea aburului supraîncălzit. Deoarece reacția de fisiune este însoțită de o puternică emisie de radiații gamma de energii diferite, pentru protecția personalului de exploatare a c.n. electrice și a mediului înconjurător, zona activă mai este prevăzută cu ecrane de protecție contra radiațiilor nucleare, denumite *protecție biologică*. Ecranele constau, fie din straturi groase de apă între pereți de beton greu, fie din recipienți metalici de construcție specială (materiale rezistente la acțiunea radiațiilor nucleare), fie numai din beton greu (cu baritǎ), ce au rolul de atenuare a radiațiilor nucleare pînă la nivelul admis. În fața protecției biologice sînt așezate ecrane de protecție termică, care absorb radiațiile gamma de energie mare și reduc energia neutronilor, avînd totodată o bună conductibilitate termică, astfel încît cedează energia termică acumulată agentului de răcire. În unele c. n. electrice ecranele de protecție termică și biologică sînt dispuse în straturi succesive, radiale.

Controlul reacției în lanț din reactorul nuclear se efectuează cu ajutorul unui sistem compus din materiale absorbante de neutroni, ca de exemplu bare de cadmiu sau bor (aliaje de cadmiu sau carbură de bor B_4C). Pentru *controlul reactivității* reactorului se utilizează bare de material activ ca uraniu-235 sau plutoniu-239. Atît barele absorbante de neutroni (pentru oprirea reactorului) cît și cele de reglare sînt acționate de mecanisme ce le pot introduce în zona activă în timp foarte scurt, de 1—2 s sau chiar zecimi de secundă. Celelalte componente ale unei c.n. electrice, ca schimbătorul de căldură, generatorul de abur, turbine, pompe etc., sînt similare (cu unele excepții) echipamentelor centralelor termice pe bază de combustibil convențional sau hidroelectrice, fapt pentru care acestea sînt incluse în nomenclatorul de echipamente clasice. O condiție esențială de care se ține seamă în construirea de c.n. electrice este aceea de evitare a nepoluării radioactive a mediului ambiant.

În multe țări ale lumii, datorită catastrofelor nucleare de la Hiroshima și Nagasaki, din 1945, dăinuie scepticismul și neîncrederea în c. n. electrice, întemeiate pe teama exagerată față de pericolul de iradiere la care poate fi expusă populația din vecinătatea c.n. electrice, inclusiv personalul centralelor respective. Se știe că în procesul de fisiune a nucleelor de uraniu și plutoniu, care are loc în zona activă a reactorului nuclear, se formează produși de fisiune radioactivi în formă solidă și gazoasă. Produșii de fisiune, în stare solidă, rămîn în zona activă, de unde nu pot ieși în afara reactorului decît numai în caz de accident nuclear. Produși de fisiune gazoși sub formă de aerosoli, ce se pot acumula în elementele combustibile, sînt evacuați din zona activă și supuși unei operații de purificare speciale în instalații de mare eficiență, unde marea majoritate a acestora (a radioactivității lor) este captată în filtre, după care sînt evacuați prin coșul de evacuare, iar deșeurile lichide și solide rezultate sînt închise în containere etanșe și trimise la depozite speciale pentru păstrare îndelungată în saline părăsite sau în masive stîncoase la mare adîn-

cime, sub nivelul apelor freatice. La **c.n.** electrice se efectuează, permanent, un control organizat al aerului de ventilație contaminat, din interiorul centralei, și al gazelor (aerului) evacuate prin dispozitive speciale de alarmă ce semnalizează orice depășire, chiar nesemnată, a nivelului de radiații, admis de regulamentul de funcționare a **c.n.** electrice, de legile internaționale și naționale elaborate în acest sens. Pentru controlul zonei din vecinătatea **c.n.** electrice se analizează periodic probe de sol, ape și aer de la diferite distanțe de **c.n.** electrice. De asemenea este complet exclusă posibilitatea deversării apelor radioactive reziduale rezultate din procesul de funcționare a **c.n.** electrice (de încărcare, descărcare, manipulare și depozitare sub apă a elementelor de combustibil nuclear iradiate sau de decontaminare a interiorului unor incinte ale centralei etc.) în apele riurilor, lacurilor ori mărilor regiunii respective. Apele contaminate sînt prelucrate în instalații speciale, fiind purificate (decontaminate) și recirculate în circuitul de răcire al **c.n.** electrice. Măsurătorile de radioactivitate efectuate permanent și periodic pentru controlul poluării radioactive a mediului ambiant demonstrează că, pînă în prezent, nu s-au semnalat depășiri ale nivelului admis de radioactivitate a mediului ambiant, în condiții de funcționare normală, ceea ce confirmă, în mod convingător, securitatea funcționării **c.n.** electrice pe durate lungi.

Bibl. : Petrosianț, A.M., *De la cercetările de laborator la industria atomică*, Ed. Științifică, București, 1975 ; Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R.S. România, București, 1975 ; Leca, A., Pop, M., Stan, N., Badea, A., Lucia, L., *Procese și instalații termice în centrale nuclearoelectrice*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980 ; Gălățeanu, I., *Procese și metode radiochimice în energetica nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1981 ; Ursu, I., *Fizica și tehnologia materialelor nucleare*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1982.

CENTRIFUGARE, tehnică de lucru utilizată în efectuarea operațiilor de separare a sistemelor eterogene. **C.** suprapune peste efectul gravitației asupra particulelor disperse din componența sistemelor eterogene, efectul cîmpului de forțe centrifugal, a cărui intensitate poate fi în principiu, oricît de mare. În asemenea situații, efectul cîmpului gravitațional este ignorat, fiind, comparativ, mult mai redus decît al celui centrifugal. Deosebirile de structură dintre cele două cîmpuri de forțe constau în :

— Omogenitatea cîmpului gravitațional și neomogenitatea celui centrifugal rezultînd din definiția accelerației centrifuge :

$$a_c = \omega^2 R = (2\pi n)^2 R \qquad (1)$$

care variază cu turația și raza de rotație, spre deosebire de accelerația gravitațională, g, practic constantă. Forțele care acționează asupra corpurilor ce se rotesc vor varia și ele atît cu distanța de la axul de rotație cît și cu viteza unghiulară.

— Cîmpul gravitațional are liniile de forță paralele (convergența lor spre centrul Pămîntului este irelevantă pentru cazurile de interes practic), iar cel centrifugal, liniile de forță radial divergente. Folosirea **c.** reprezintă o posibilitate importantă de a accelera desfășurarea unor procese care au loc cu viteză redusă în cîmp gravitațional. Principalele operații unitare ce folosesc tehnica **c.** sînt : sedimentarea suspensiilor ; filtrarea ; separarea sistemelor eterogene lichide (decantarea emulsiilor, extracția) ; separarea particulelor disperse din gaze (v. *Ciclon*). Principalele avantaje ale folosirii **c.** sînt : realizarea unor separări care în cîmp gravitațional sînt neeconomice ; desecarea (drenarea) precipitatelor. Prin **c.** se obțin sedimente cu un conținut redus de fază fluidă (precipitate practic uscate). Forțele centrifuge anulează parțial sau total forțele de tensiune superficială, fenomenele capilare ce rețin fluidul în stratul de solid ; posibilitatea separării unor sisteme eterogene cu densități apropiate ale fazelor ; realizarea unor procese de separare care nu pot fi efectuate în cîmp gravitațional. Este cazul unor sisteme eterogene în care forțele cauzate de difuziune, mișcarea browniană, curenții de convecție împiedică acțiunea forțelor gravitaționale. În primele trei cazuri citate, **c.** reduce sensibil durata operației și îmbunătățește calitatea produselor. În ultimul caz **c.** permite și studiul experimental al unor fenomene de transport, la scară microscopică (capilaritate, difuziune) ; de asemenea, obținerea unor preparate necesare în biochimie, biologie, medicină este posibilă numai cu ajutorul **c.**

Factorul de eficacitate (factor de separare sau de centrifugare), z, este definit ca raportul intensităților celor două cîmpuri, centrifugal și gravitațional

$$z = \frac{4\pi^2 n^2 R}{g} = \frac{\omega^2 R}{g} \qquad (2)$$

Valori orientative ale factorului de eficacitate, care este și un criteriu de clasificare a centrifugelor, sînt prezentate în tabelul 1 și în fig. 1. Se citează posibilitatea obținerii unor cîmpuri centrifugale de foarte mare intensitate ($z = 4{,}3 \cdot 10^8$) prin rotirea cu 600 000 rot/s a unor sfere de oțel.

Tabelul 1

Clasificarea centrifugelor

Criteriul de clasificare	Grupe de clasificare
Factor de eficacitate	Centrifuge normale $Z < 3000$ Supercentrifuge $Z > 3000$ Ultracentrifuge $Z = 10^6 - 10^8$
Scopul operației	Sedimentare Filtrare Separarea emulsiilor Desecarea straturilor solide umede
Funcționare	Discontinuă Continuă
Evacuarea sedimentului (descărcarea centrifugei)	Manuală Gravitațională Cu șnec Cu pistoane pulsante Cu raclete Centrifugală Hidraulică
Poziția axului de rotație	Vertical Orizontal Înclinat
Modul de rezemare	Suspendat Sprijinit
Acționarea tamburului	Superioară Inferioară

Separarea fazelor în cîmp centrifugal se bazează în principiu pe două fenomene : deplasarea fazei disperse (particule solide, picături) prin mediul continuu fluid, datorită diferențelor de densitate ale celor două faze și deplasarea fazei fluide printr-un strat de material solid (desecarea precipitatelor).

Sedimentarea în cîmp centrifugal

Fenomenul este rezultatul densităților diferite ale fazelor amestecului eterogen (v. și *Sedimentare*). Suspensiile greu

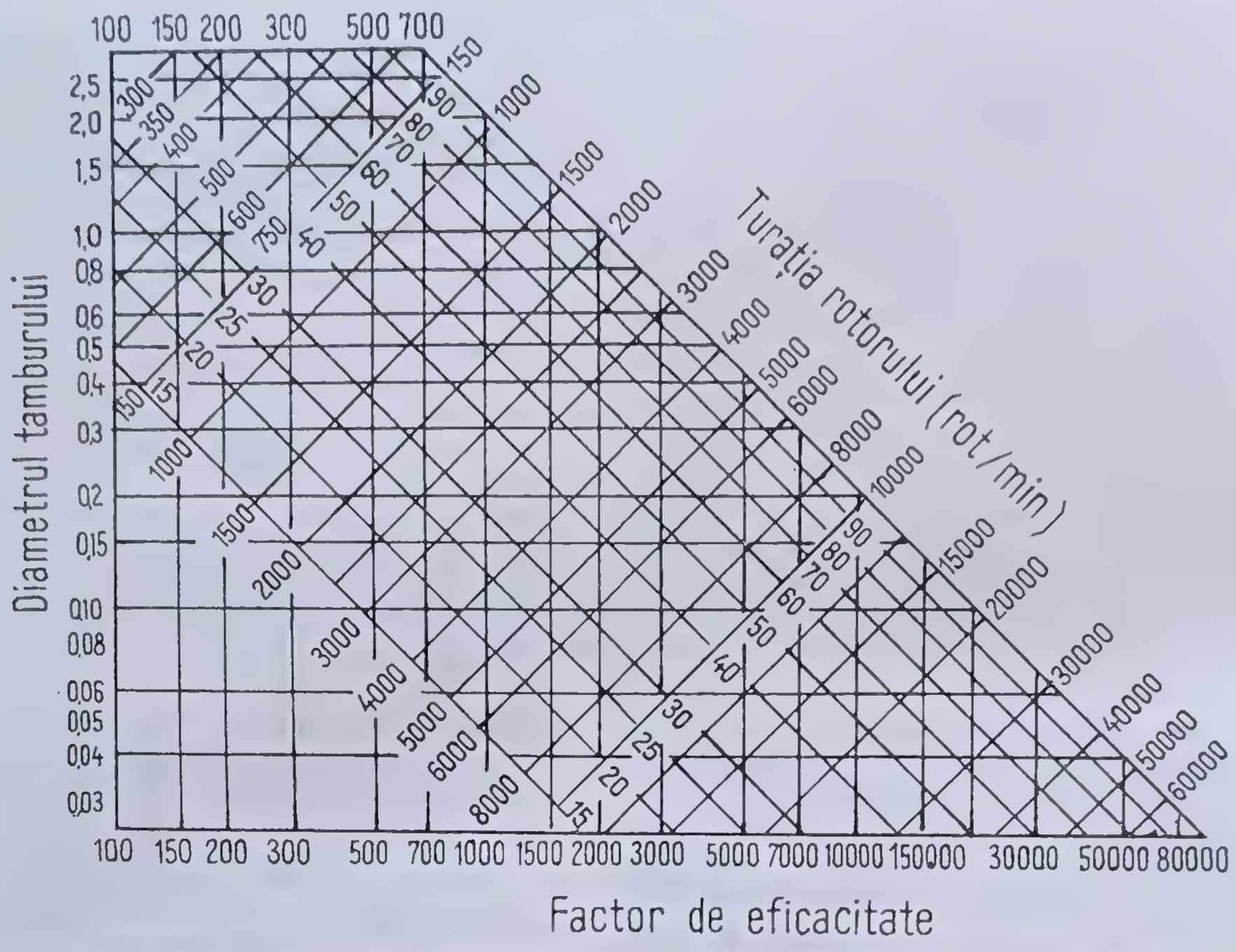


Fig. 1. Variația factorului de eficacitate în funcție de turația rotorului și diametrul tamburului.

filtrabile sau emulsiile sînt ca urmare separate în fazele componente (decantate). Centrifugele care realizează sedimentarea se numesc în mod obișnuit centrifuge decantoare. O măsură a vitezei de deplasare a particulelor disperse în cîmp centrifugal este dată de legea lui Stokes în care accelerația gravitațională este substituită cu accelerația dată de relația (1) (v. tabelul (2)). Recurgerea la legea lui Stokes este justificată de domeniul în care se aplică în mod curent c. (particule foarte fine, sedimentare în domeniul caracterizat de valori ale criteriului Re, raportat la particulă, inferioare lui 1). Valoarea acestei viteze de sedimentare în cîmp centrifugal variază cu distanța R la axul de rotație. O medie a vitezei se apreciază folosind pentru raza R valoarea unei medii logaritmice (v. tabelul 2). Viteza de sedimentare în cîmp centrifugal reprezintă, ca și în cîmp gravitațional, o limită. Ea rezultă dintr-un echilibru între greutatea particulei ce se depune (sau forțele centrifuge ce acționează asupra acesteia) și forțele de rezistență opuse de mediul prin care particula se deplasează. Teoretic, acest echilibru este atins într-un timp infinit de lung. Vitezele reale de sedimentare vor fi fracțiuni din aceste limite și se vor apropia asimptotic de ele. Spre exemplu, particule de ordinul micronilor ating cca 90 % din viteza de sedimentare calculată într-un timp de ordinul microsecundelor ; particule mai mari (cca 100 microni) ating aceeași fracțiune din limită în cîteva milisecunde. Se apreciază că o durată de 0,1 s este suficientă pentru ca toate particulele disperse să atingă practic viteza limită de sedimentare, chiar dacă această limită variază în cîmp centrifugal, așa cum s-a arătat. Durata de staționare a amestecului eterogen în centrifugele continue poate fi calculată pornind de la aceste observații. Diverse construcții de centrifuge decantoare sînt enumerate în tabelul 3, împreună cu indicații privind domeniul de utilizare (tabelul 4).

Diferite amenajări interioare ale centrifugelor au drept scop : 1) reducerea traiectoriei parcurse de particule pînă la sedimentare. Masa supusă c. este divizată cu ajutorul unor discuri, lamele, talere, înclinate pe direcția forțelor centrifuge. În același scop se realizează centrifuge cu rapoarte înălțime/diametrul tamburului, mari ; 2) atenuarea turbulenței care dăunează sedimentării, îndeosebi a particulelor fine. Se montează șicane, baraje deversoare, suprafețe de stabilizare : racordurile de alimentare se instalează chiar în zona de separație a fazelor ; 3) evacuarea sedimentului. O utilizare specială a centrifugelor decantoare o constituie sortarea materialelor granulare polidisperse. Reglînd corespunzător turația și timpul cît suspensia este centrifugată, se poate controla diametrul particulelor depuse. Se va elimina cu faza fluidă fracțiunea de particule de dimensiuni inferioare. Tehnica poate fi ameliorată introducînd tamburi perforați în masa de suspensie. În tabelul 2 sînt sintetizate principalele elemente de calcul tehnologic al centrifugelor decantoare.

Indicele Σ. Într-o centrifugă decantoare continuă, tubulară, debitul de fluid prin centrifugă, înțeles ca volumul de lichid ce trece printr-o secțiune perpendiculară pe direcția de curgere, în unitatea de timp, este :

$$Q = \left(\frac{d^2 g(\rho_1 - \rho_2)}{\rho \cdot \eta}\right)\left(\frac{\omega^2 R_2 V}{gs}\right) \qquad (3)$$

Prima paranteză grupează mărimi care se referă numai la suspensie. Factorii din a doua paranteză definesc indicele :

$$\Sigma = \frac{\omega^2 R_2 V}{g \cdot s} = z\frac{V}{s} \qquad (4)$$

și se referă numai la caracteristicile centrifugei (accelerația gravitațională g fiind o constantă universală). Rezultă pentru o aceeași suspensie supusă sedimentării în diferite centri-

Tabelul 2

Relații de calcul pentru sedimentare în câmp centrifugal

Nr. crt.	Denumire	Relații	Observații
1	Viteza de sedimentare	$\vec{w}_{0,c} = \frac{1}{18} d^2 \frac{\rho_1 - \rho_2}{\eta} \omega^2 R$ $\vec{w}_{0,c} = w_{0,g} \cdot \bar{Z}$	Se deduce din relația Stokes (v. *Sedimentare*) $\bar{R} = \frac{R_2 - R_1}{\ln \frac{R_2}{R_1}}$ $\bar{Z} = \omega^2 \bar{R}$
2	Diametrul minim al particulelor ce se depun	$d_m = 3 \left[\frac{2\eta \ln(R_2/R_1)}{\omega^2 \tau (\rho_1 - \rho_2)} \right]^{1/2}$	Pentru centrifuge discontinue, tubulare
		$d_m = 3 \left[\frac{2\eta}{\omega^2(\rho_1 - \rho_2)} \times \frac{Q}{L} \times \frac{\ln (R_2/R_1)}{\pi(R_2^2 - R_1^2)} \right]^{1/2}$	Pentru centrifuge continue, tubulare.
3	Indicele Σ	v. relația (4)	

Tabelul 3

Indicații pentru alegerea centrifugelor decantoare

Alimentare	Sistemul supus separării	Modul de evacuare a fazelor	Tipuri de centrifuge recomandate
Continuă	Sisteme lichid-lichid cu eventuale concentrații mici de fază solidă	Evacuare continuă a fazelor fluide	Separatoare cu talere Centrifuge cu tambur Supercentrifuge Ultracentrifuge
	Suspensii cu concentrații medii de fază solidă	Evacuare continuă a lichidului și discontinuă a sedimentului	Separatoare cu talere Centrifuge cu transportor elicoidal
		Continuă pentru fluid Discontinuă pentru sediment	Centrifuge cu talere și valve
	Suspensii concentrate, nămoluri, mase cristaline	Continuă	Separatoare cu talere Centrifugă cu transportor elicoidal
Discontinuă	Suspensii de concentrație medie	Discontinuă, manuală	Centrifugă cu camere
	Suspensii concentrate	Discontinuă, manuală sau automată	Centrifugă cu tambur plin

Tabelul 4

Performanțe ale centrifugelor decantoare

Caracteristici	Tipul de centrifugă			
	cu tambur	cu talere	cu talere și doze laterale	supercentrifuge
Diametrul minim al particulelor ce se pot separa, μm	2	0,25	0,25	0,1
Concentrația fazei solide, % greut.	2—60	1	2—20	0,1
Debit de solid separat, kg/h	50—50000	0,5—50	5—1500	0,4—2
Debit de lichid evacuat, m³/h	0,2—130	0,2—130	0,2—200	0,05—5
Sedimentul	pastă sau granule	pastă sau granule	nămol subțire	pastă sau granule

fuge decantoare :

$$\frac{Q_1}{\Sigma_1} = \frac{Q_2}{\Sigma_2} = \ldots = 2w_{0,\theta} = \text{const} \qquad (5)$$

Relaţia (5) permite compararea şi transpunerea la scară a centrifugelor. Indicele Σ are dimensiunile unei suprafeţe şi reprezintă aria orizontală a unui recipient folosit pentru sedimentarea aceleiaşi suspensii în cîmp gravitaţional, recipient care realizează aceeaşi separare ca şi centrifuga. Aplicarea indicelui Σ pentru transpunerea la scară este totuşi limitată de ipotezele care au fost folosite pentru deducerea expresiei sale, şi anume :

1) Condiţii referitoare la faza solidă dispersă : granule sferice de dimensiuni egale ; absenţa coalescenţei sau dezagregării particulelor (cazuri în care viteza de sedimentare nu mai este aceeaşi ca pentru particule care sedimentează individual) ; solid uniform distribuit în fluid ; condiţii de aplicare a legii lui Stokes ;

2) Ipoteze privind curgerea prin centrifugă : linii de curent radial divergente ; fluidul alimentat este instantaneu distribuit în întreaga masă de fluid existentă în centrifugă ; neglijarea neomogenităţilor masei centrifugate şi a regimurilor tranzitorii pentru curgere ; viteza de rotaţie a fluidului este aceeaşi cu a peretelui centrifugei ; nu se iau în considerare efectele de amestecare şi redispersie a fazei solide în lichid. Curgerea nu este modificată în vecinătatea masei de sediment.

Pentru a face posibilă extrapolarea utilizării indicelui Σ în calculele de proiectare, relaţia (5) a fost modificată :

$$\frac{Q_1}{e_1\Sigma_1} = \frac{Q_2}{e_2\Sigma_2} = \ldots = \text{const} \qquad (6)$$

Centrifugele 1,2 ... separă aceeaşi suspensie, în aceeaşi măsură. Factorul e defineşte o eficienţă care înglobează toate efectele neglijate de indicele Σ, efecte enumerate anterior. Studii experimentale, aprofundate pe un anumit tip de centrifugă, conduc la valori care pot fi utilizate pentru calculul unui nou aparat, de acelaşi tip. Se menţionează că, deşi pentru deducerea indicelui Σ s-a recurs la exemplul unei centrifuge tubulare, concluziile deduse sînt aplicabile şi altor construcţii de centrifuge decantoare. O transpunere la scară mai riguroasă va include, pe lîngă analiza indicelui Σ şi a factorului de eficienţă e (relaţia (6)) şi durata de staţionare a fazelor în centrifugă, cantitatea maximă de fază solidă ce se poate acumula în utilaj etc. Fig. 2 permite alegerea şi un calcul preliminar al centrifugelor. Graficele sînt valabile pentru o diferenţă de densitate între faze de 1 g/cm³ şi o viscozitate a lichidului de 1 cP. Scara diametrelor de particule se referă la depunerea a 50 % din particulele de o anumită dimensiune. Pentru alte valori ale parametrilor menţionaţi, scările (d) şi (Q/Σ) se ajustează astfel ca punctului de 1μm de pe scala (d) să-i corespundă valoarea corectată :

$$Q/\Sigma = 1{,}09 \times 10^{-7}\,(\rho_1 - \rho_2)/\eta \qquad (7)$$

cu densităţile exprimate în g/cm³ şi viscozitatea în Pa. s. Corespunzător dimensiunii de particule ce trebuie separate în proporţie de 50 % în centrifugă şi debitului de suspensie de prelucrat, se difineşte în cîmpul figurii un punct care se încadrează în unul din domeniile notate cu cifre de la 1 la 6. Se alege în acest fel tipul de aparat convenabil operaţiei şi, concomitent, pe scara (Q/Σ) ajustată se citeşte valoarea acestui raport. Rezultă Σ, debitul Q fiind impus de un bilanţ de materiale al instalaţiei din care face parte centrifuga. Din definiţia indicelui Σ (ecuaţia (4)) se pot obţine parametri de operare sau dimensiuni constructive.

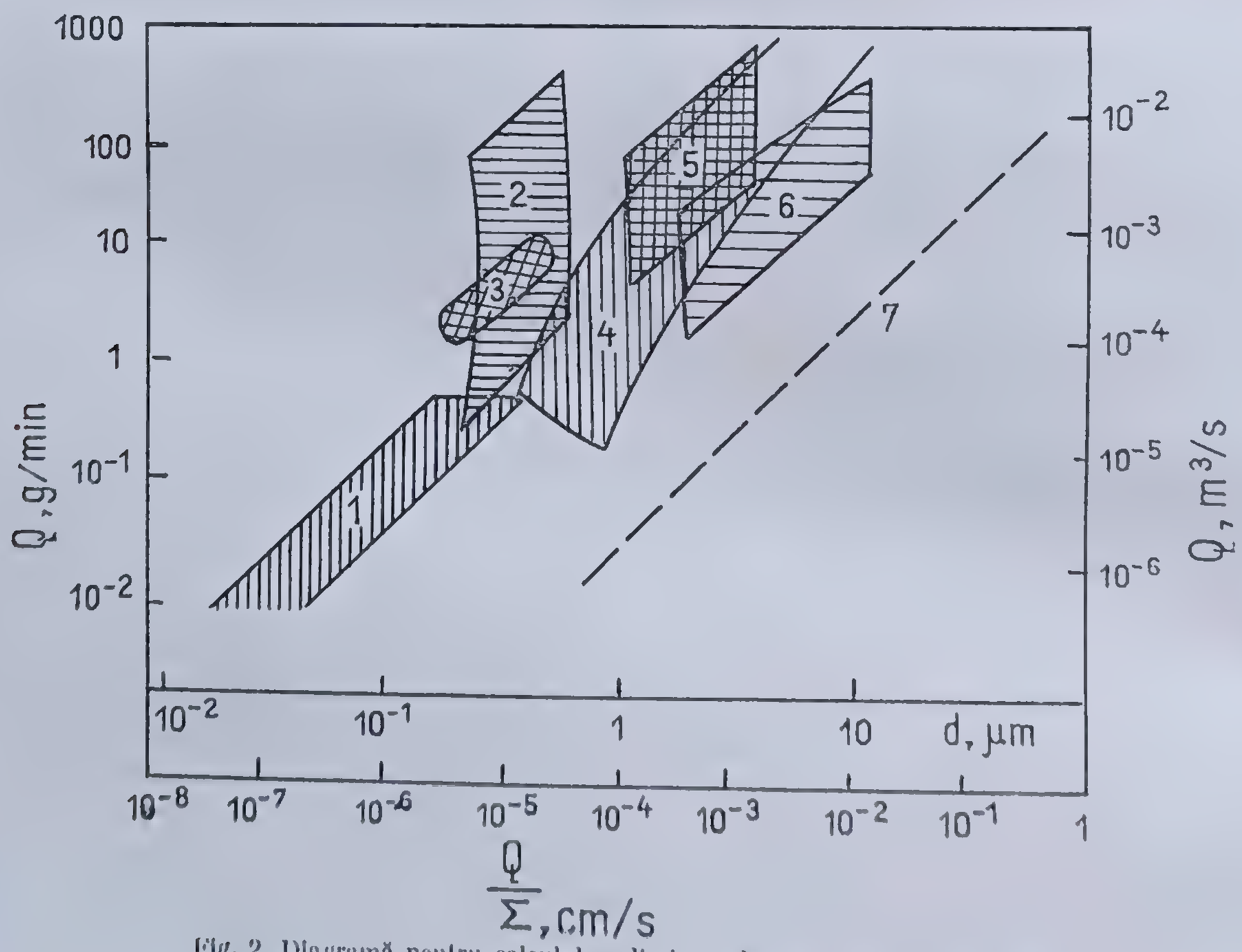


Fig. 2. Diagramă pentru calculul preliminar al centrifugelor decantoare.

Filtrarea în cîmp centrifugal.

Se urmăreşte îmbunătăţirea a două caracteristici importante ale acestei operaţii : creşterea vitezei de filtrare şi spălare a sedimentului şi reducerea conţinutului final de umiditate a precipitatului.

Separarea fazelor decurge atît prin circulaţia provocată de diferenţa de densitate cît şi prin deplasarea fluidului prin sediment (desecare). Desecarea, drenarea precipitatului, devine posibilă numai după constituirea stratului de solid. Pentru cazul centrifugelor filtrante operate continuu, sedimentul depus la pornirea aparatului îşi păstrează caracteristicile geometrice şi hidrodinamice în tot cursul operării. Micile fluctuaţii ce decurg din reîmprospătarea permanentă a acestui strat datorită alimentării şi descărcării continue pot fi neglijate. Desecarea sedimentului are ca scop îndepărtarea unei cît mai mari proporţii din lichidul conţinut (soluţie mamă, solvent de spălare), cu următoarele avantaje economice : reducerea consumurilor energetice în faza de uscare, operaţie ce succede în mod obişnuit filtrării ; solide cît mai pure (lichidele înglobate conţin şi impurităţi dizolvate care, la uscare, rămîn în solid) şi recuperarea solvenţilor.

Umiditatea sedimentelor obţinute la filtrare se datoreşte următoarelor fenomene :

1) reţinerea lichidului în interstiţiile dintre granule, în porii şi canalele particulelor ;

2) în stratul drenat, lichidul rămîne datorită forţelor capilare între particulele care se ating sau sînt foarte apropiate. Pe faţa stratului de precipitat prin care se elimină lichidul drenat, acesta mai este reţinut tot datorită capilarităţii, într-o zonă de o anumită grosime ;

3) porii fini sau adînci ai granulelor conţin o cantitate de lichid nedrenabil. Aceste spaţii pot fi parţial sau total obturate (de exemplu, în urma cristalizării). Eliminarea lichidului nedrenabil se face numai prin procese de difuziune sau prin dislocare cu un alt lichid (v. şi *Cristalizare*).

C. măreşte viteza de desecare şi reduce conţinutul final de lichid reţinut sub formele 1 şi 2. Pentru aceasta, presiunea lichidului trebuie să depăşească în valoare rezistenţele opuse de tensiunea superficială şi de pînza filtrantă. Calculul tehnologic al centrifugelor filtrante face, de obicei, următoarele simplificări : cîmpul centrifugal este suficient de intens pentru a neglija efectul cîmpului gravitaţional ; fazele se deplasează pe direcţii radial divergente ; se neglijează compresibilitatea stratului de precipitat.

În tabelul 5 se dau elementele de calcul al filtrării în cîmp centrifugal, iar în tabelul 6, relaţii pentru desecarea sedimentelor. Erorile introduse de simplificările menţionate pot fi de ordinul 5—20%. Operaţia de desecare în cîmp centrifugal prezintă un optim energetic. O drenare redusă creşte cheltuielile pentru uscarea produsului ; o drenare avansată prelungeşte durata c., crescînd ponderea energetică a acestei operaţii. Uscarea mai are şi avantajul că elimină o bună parte din lichidul nedrenabil. Faţă de umiditatea atinsă la sfîrşitul filtrărilor în cîmp gravitaţional (35—40%), la filtrarea în cîmp centrifugal se atinge în mod obişnuit 15—20%. Amenajări interioare ale centrifugelor filtrante au drept

Tabelul 5

Nr. crt.	Parametrul calculat	Relaţia de calcul	Observaţii
1	Volum de filtrat obţinut pe 1 m² suprafaţă filtrantă	$V_c = \left[\frac{\omega^3 \rho_l (R_2^2 - R_1^2)\tau}{\eta r_1 \varkappa}\right]^{1/2}$	Se neglijează rezistenţa stratului filtrant ; ρ : densitatea lichidului, kg/m³.
2	Presiunea asupra pereţilor centrifugei	$P_l = \frac{\omega^3}{2} \rho_l (R_2^2 - R_1^2)$	Dacă filtratul este evacuat la presiune atmosferică, P_1 este diferenţa de presiune pe feţele stratului considerînd centrifuga plină, $R_1 = 0$
3	Raportul între volumele de filtrat obţinute în cîmp centrifugal şi gravitaţional	$\frac{V_c}{V_g} = \sqrt{\frac{z}{2}}$	
		$\frac{V_c}{V_g} = \sqrt{\frac{\omega^2 (R_1 + R_2)}{2g}}$	$R_1 \neq 0$

Tabelul 6

Relaţii de calcul pentru desecarea sedimentelor în cîmp centrifugal

Nr. crt.	Parametrul calculat	Relaţia de calcul	Observaţii
1	Grosimea stratului de lichid aderent unei suprafeţe, în cîmp centrifugal	$\delta_c = \left(3\eta \frac{G_m}{\rho_l^2 \omega^2 R}\right)^{1/3}$	G_m, debit de fluid pe unitatea de lăţime a suprafeţei (normal pe cîmpul de forţe)
2	Raportul între masa de lichid aderent unei suprafeţe, în cîmp centrifugal şi gravitaţional	$\frac{\delta_c}{\delta_g} = \frac{1}{\sqrt[3]{z}}$	δ_g, grosimea stratului de lichid în cîmp gravitaţional

scop, ca și în cazul sedimentării, reducerea traiectoriei particulelor pînă la depunere, micșorarea turbulenței, evacuarea precipitatului. În afara racletelor, pistoanelor etc., folosite la descărcare, se citează posibilitatea vibrării centrifugei. Vibrațiile împiedică constituirea unui strat tasat de sediment, cu mare rezistență hidrodinamică și contribuie, alături de forțele centrifuge, la eliminarea precipitatului.

Caracteristici de exploatare a centrifugelor

Forma suprafeței lichidului centrifugal. În cîmp centrifugal, traiectoriile pe care le parcurg particulele disperse pentru a se depune nu sînt paralele și nici stratul de lichid nu este de grosime uniformă, ca în cîmp gravitațional. Acțiunea celor două cîmpuri asupra maselor în rotație din centrifugă dă o forță rezultantă $\vec{F}$ (conform notațiilor din fig. 3). O tratare geometrică simplă conduce la $\overline{MN} = \text{const}$. Suprafața care îndeplinește această condiție este un paraboloid de rotație. Ecuația parabolei din fig. 2 este

$$y^2 = 2gx \frac{1}{\omega^2} \tag{8}$$

Rotirea acestei curbe în jurul axului centrifugal generează suprafața parabolică a lichidului. La turații mari paraboloidul degenerează într-o suprafață cvasi-cilindrică. Volumul lichidului se deduce scăzînd din volumul cilindric al tamburului centrifugei, volumul paraboloidului (AVB), ocupat de aer și dat de relația :

$$V_p = \pi r^2 H/2 \tag{9}$$

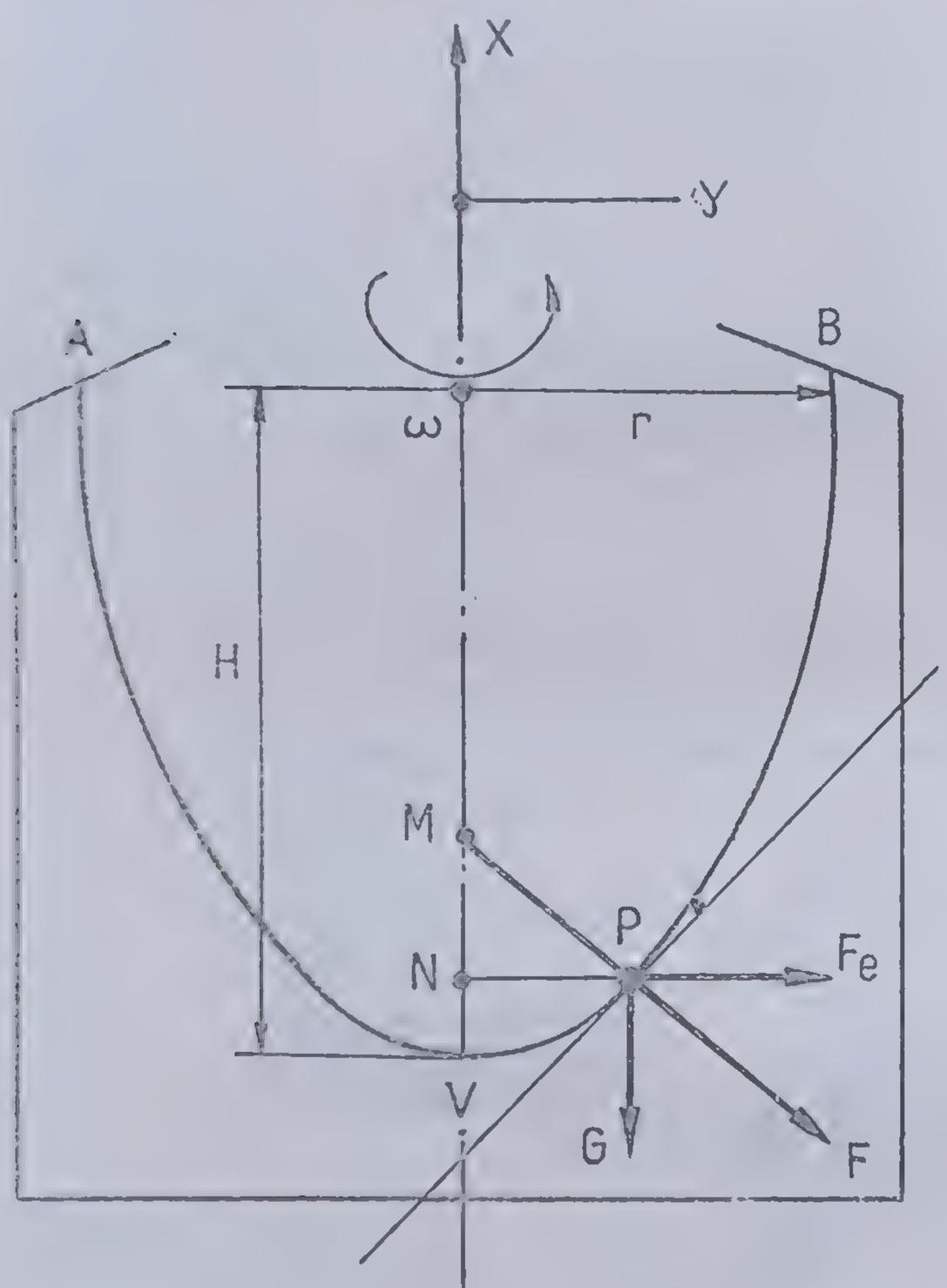


Fig. 3. Forma suprafeței lichidului în timpul centrifugării

Cunoașterea acestor detalii permite o încărcare optimă a centrifugei, poziționarea racordurilor, a altor amenajări interioare.

Puterea necesară antrenării centrifugelor se obține însumînd următoarele elemente : N_a (puterea necesară aducerii centrifugei la turația de regim) ; N_b (puterea necesară aducerii lichidului la turația de regim) ; N_c (puterea necesară învingerii frecărilor din lagăre) ; N_d (puterea necesară învingerii rezistenței aerului) ; N_e (puterea necesară învingerii altor rezistențe — a racletelor, frecarea lichidului care curge prin centrifuga continuă etc.). În regim, puterea necesară rotirii centrifugelor continue, N, este suma ultimelor patru mărimi. Pentru centrifuge discontinue :

$$N = N_c + N_d \tag{10}$$

La pornire, în ambele cazuri se vor însuma toate mărimile menționate.

Turația critică a centrifugelor corespunde turației la care frecvența de rotație intră în rezonanță cu frecvența proprie a aparatului. Cunoașterea acestui parametru previne accidente datorate unei centrări defectuoase, unor mase excentrice. Valoarea turației critice rezultă dintr-un calcul mecanic al arborelui și al corpului aparatului. Pentru siguranță în exploatare se recomandă lucrul în regim subcritic (la valori ale turației de 0,75—0,80 din turația critică) sau lucrul în regim supracritic (la turații de 5—6 ori mai mari decît turația critică). Centrifugele sînt prevăzute cu tampoane, inele elastice, amortizoare de vibrații, fixarea arborelui se face cît mai aproape de centrul de greutate al centrifugei, racletele vor lucra astfel încît să prevină apariția unor solicitări neuniforme.

Tipuri de centrifuge.

În tabelul 8 sînt prezentate cîteva tipuri de centrifuge împreună cu unele caracteristici de funcționare și domenii de utili-

Tabelul 7

Performanțe ale centrifugelor filtrante

Caracteristica	Tipul de centrifugă			
	Cu tambur cilindric	Cu tambur conic	Vibratoare	Cu împingere pulsată a sedimentului
Dimensiunea minimă de particule reținute, μ	10—20	250	150	40
Concentrație solid, % greut.	2—50	40—80	25—75	15—75
Debit precipitat, t/h	0,1—20	5—40	5—150	0,5—50
Spălare	foarte bună	slabă	foarte slabă	bună
Limpezimea filtratului	foarte bună	slabă	slabă	bună
Calitatea sedimentului	compact sau pastă	uscat	uscat	uscat

Tabelul 8

Tipuri de centrifuge

Tipul centrifugei	Schița	Descriere sumară, caracteristici, domeniu de utilizare
Separator cu talere	Fig. 4	Reducerea distanței parcurse de particulele disperse până la sedimentare se face prin divizarea masei de fluid prin suprafețe solide. Alimentarea se face prin perforații în suprafețele de separare, astfel ca faza de puritate mare să parcurgă drumul cel mai lung. Separă sisteme de densități apropiate ale fazelor. Înclinarea talerelor, 30...40°; distanța între talere, de ordinul zecimilor de mm. Diametre uzuale, 0,2—0,3 m; n = cca 600 rot/min.
Supercentrifuge (centrifuge tubulare)	Fig. 5	Rapoarte înălțimi/diametre tamburi mari implică solicitări mecanice reduse și permit turații de 10^4—$5 \cdot 10^4$ rot/min. Productivitate, până la 6 t/h. Utilizate în laborator dar și în industrie pentru suspensii fine, emulsii (prelucrarea sîngelui, vaccinurilor, uleiurilor).
Centrifuge decantoare cu transportor elicoidal	Fig. 6	Doi tamburi coaxiali rotiți cu turații diferite. Pe cel lent, inferior, se fixează o suprafață elicoidală pentru evacuarea sedimentului.
Centrifugă decantoare cu camere	Fig. 7	Tambur format din cilindri coaxiali. Diametrul particulelor depuse crește cu raza tamburilor (este posibilă o fracționare a sedimentului). Solidul se evacuează discontinuu. Între tamburii mobili se pot intercala suprafețe cilindrice fixe.
Centrifugă filtrantă discontinuă, cu descărcare manuală	Fig. 8	Structura peretelui tamburului este redată în fig. 15. Funcționează în șarje. Fazele unei șarje sînt, încărcare, centrifugare, spălarea precipitatului, desecare, frînare, descărcare.
Centrifugă filtrantă discontinuă cu descărcare gravitațională	Fig. 9	Încărcarea și descărcarea se fac fără oprirea aparatului. Alimentarea se face pe un disc solidar cu arborele de antrenare; soluția este aruncată spre pereții centrifugei. Tamburul este suspendat. Descărcarea se face pe la partea inferioară. Diametre maxime 1,0—1,2 m.
Centrifugă filtrantă automată	Fig. 10	Ciclu scurt de filtrare (30—80 s). Fazele sînt comandate automat. Pentru o solicitare echilibrată se construiesc centrifuge duble. Diametre, 0,5—1 m. Funcționează până la 10 bar. Productivitate, până la 25 t solid/h.
Centrifugă filtrantă cu împingere pulsată a sedimentului	Fig. 11	Arbore orizontal. Discul coaxial cu arborele se deplasează alternativ descărcînd sedimentul. Alimentarea este continuă. Recomandată pentru obținerea unor filtrate limpezi. Diametre, maximum 1,2 m.
Centrifugă filtrantă cu tambur conic	Fig. 12	În interiorul unui tambur conic perforat se rotește cu viteză mai redusă o suprafață elicoidală servind la descărcare. Folosită la separarea particulelor de dimensiuni mari.
Centrifugă filtrantă cu mai multe trepte	Fig. 13	Tambur alcătuit din cîteva suprafețe filtrante de diametre diferite; sedimentul se deplasează de pe o suprafață pe alta printr-un sistem ca cel prezentat în fig. 11. Utilizată pentru sedimente care se tasează ușor și îngreunează trecerea filtratului, spălarea și descărcarea.

Tabelul 8

Tipuri de centrifuge

Tipul centrifugei	Schița	Descriere sumară, caracteristici, domeniu de utilizare
Separator cu talere	Fig. 4	Reducerea distanței parcurse de particulele disperse până la sedimentare se face prin divizarea masei de fluid prin suprafețe solide. Alimentarea se face prin perforații în suprafețele de separare, astfel ca faza de puritate mare să parcurgă drumul cel mai lung. Separă sisteme de densități apropiate ale fazelor. Înclinarea talerelor, 30...40°; distanța între talere, de ordinul zecimilor de mm. Diametre uzuale, 0,2—0,3 m; n = cca 600 rot/min.
Supercentrifuge (centrifuge tubulare)	Fig. 5	Rapoarte înălțimi/diametre tamburi mari implică solicitări mecanice reduse și permit turații de 10^4—$5 \cdot 10^4$ rot/min. Productivitate, până la 6 t/h. Utilizate în laborator dar și în industrie pentru suspensii fine, emulsii (prelucrarea sîngelui, vaccinurilor, uleiurilor).
Centrifuge decantoare cu transportor elicoidal	Fig. 6	Doi tamburi coaxiali rotiți cu turații diferite. Pe cel lent, inferior, se fixează o suprafață elicoidală pentru evacuarea sedimentului.
Centrifugă decantoare cu camere	Fig. 7	Tambur format din cilindri coaxiali. Diametrul particulelor depuse crește cu raza tamburilor (este posibilă o fracționare a sedimentului). Solidul se evacuează discontinuu. Între tamburii mobili se pot intercala suprafețe cilindrice fixe.
Centrifugă filtrantă discontinuă, cu descărcare manuală	Fig. 8	Structura peretelui tamburului este redată în fig. 15. Funcționează în șarje. Fazele unei șarje sînt, încărcare, centrifugare, spălarea precipitatului, desecare, frînare, descărcare.
Centrifugă filtrantă discontinuă cu descărcare gravitațională	Fig. 9	Încărcarea și descărcarea se fac fără oprirea aparatului. Alimentarea se face pe un disc solidar cu arborele de antrenare; soluția este aruncată spre pereții centrifugei. Tamburul este suspendat. Descărcarea se face pe la partea inferioară. Diametre maxime 1,0—1,2 m.
Centrifugă filtrantă automată	Fig. 10	Ciclu scurt de filtrare (30—80 s). Fazele sînt comandate automat. Pentru o solicitare echilibrată se construiesc centrifuge duble. Diametre, 0,5—1 m. Funcționează pînă la 10 bar. Productivitate, pînă la 25 t solid/h.
Centrifugă filtrantă cu împingere pulsată a sedimentului	Fig. 11	Arbore orizontal. Discul coaxial cu arborele se deplasează alternativ descărcînd sedimentul. Alimentarea este continuă. Recomandată pentru obținerea unor filtrate limpezi. Diametre, maximum 1,2 m.
Centrifugă filtrantă cu tambur conic	Fig. 12	În interiorul unui tambur conic perforat se rotește cu viteză mai redusă o suprafață elicoidală servind la descărcare. Folosită la separarea particulelor de dimensiuni mari.
Centrifugă filtrantă cu mai multe trepte	Fig. 13	Tambur alcătuit din cîteva suprafețe filtrante de diametre diferite; sedimentul se deplasează de pe o suprafață pe alta printr-un sistem ca cel prezentat în fig. 11. Utilizată pentru sedimente care se tasează ușor și îngreunează trecerea filtratului, spălarea și descărcarea.

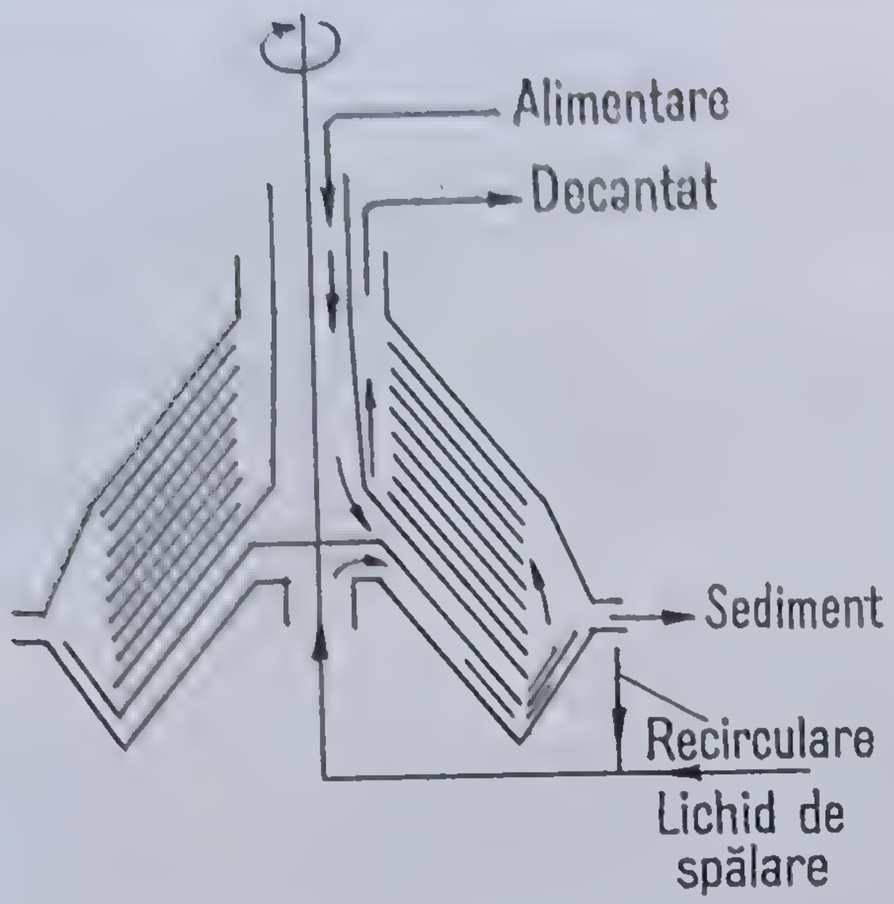
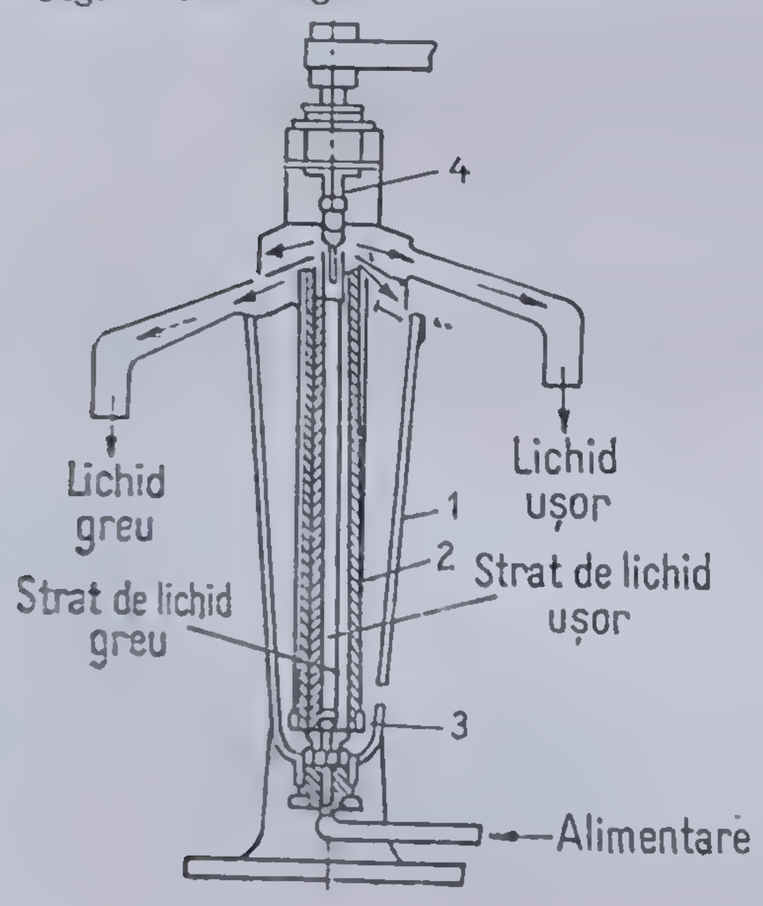


Fig. 4. Centrifugă decantoare cu talere.



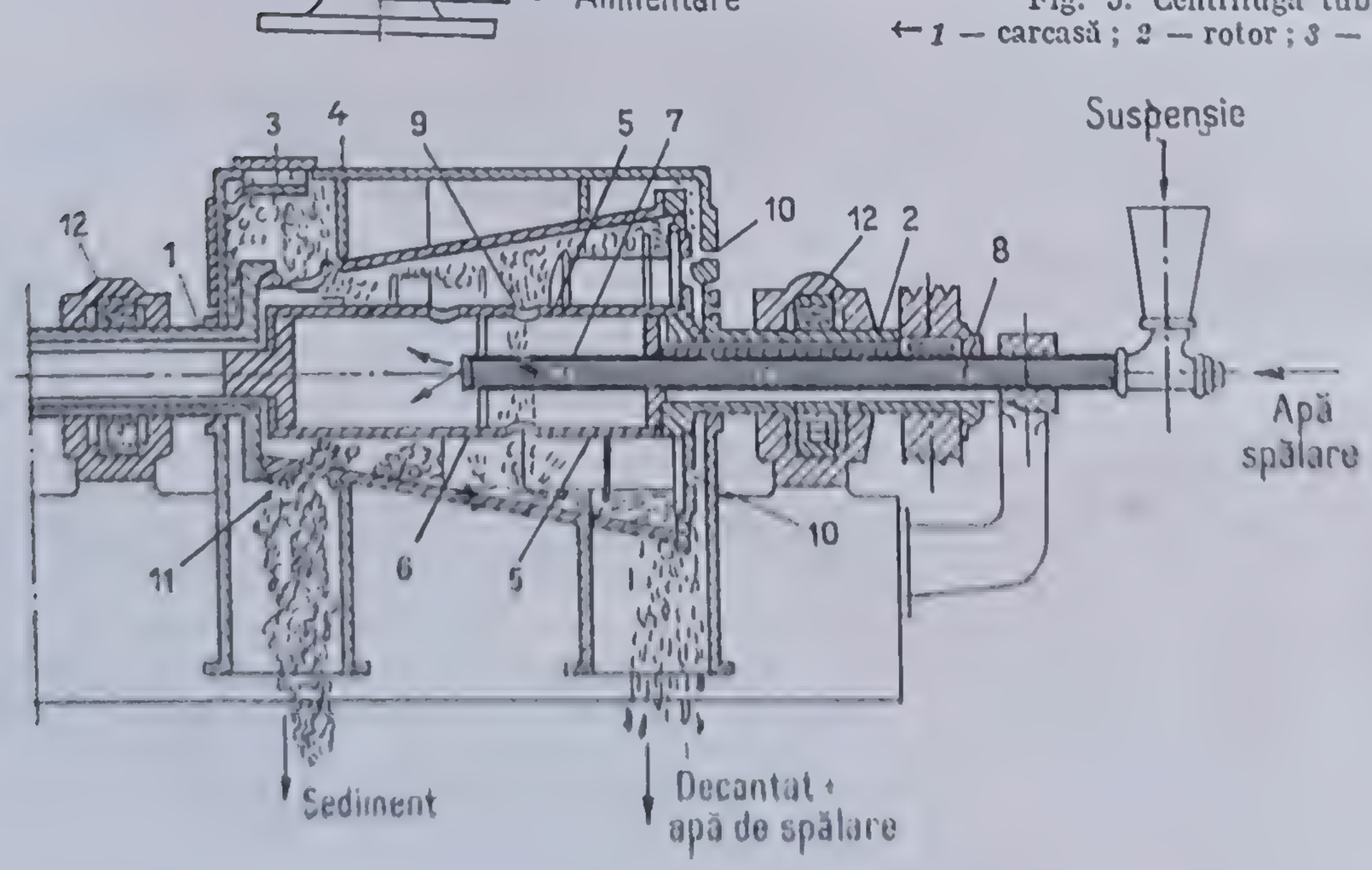


Fig. 6. Centrifugă decantoare cu transportor elicoidal: *1* — arborele tamburului exterior; *2* — arborele tamburului interior; *3* — carcasă; *4* — tambur exterior; *5* — tambur interior cu suprafață elicoidală; *6*, *7* — conducte alimentare suspensie; *8* — alimentare apă de spălare; *9* — admisia fluidului în tamburul interior; *10* — evacuare decantat și apă de spălare; *11* — sediment; *12* — lagăre.

Fig. 7. Centrifugă cu camere:
1 — arbore; *2* — cilindri coaxiali; *3* — camere de sedimentare; *4* — capac.

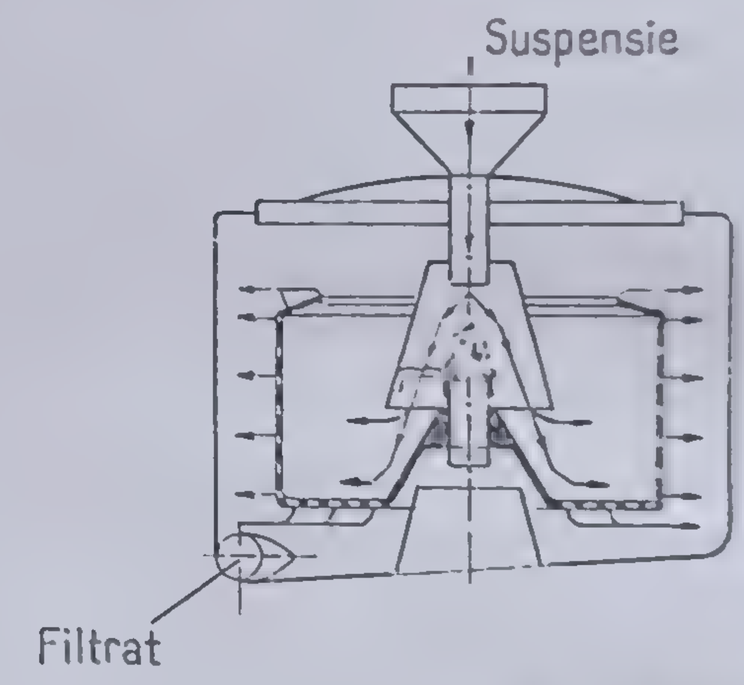


Fig. 8. Centrifugă filtrantă discontinuă, cu descărcare manuală.

Fig. 5. Centrifugă tubulară (supercentrifugă):
← *1* — carcasă; *2* — rotor; *3* — disc distribuitor; *4* — arbore.

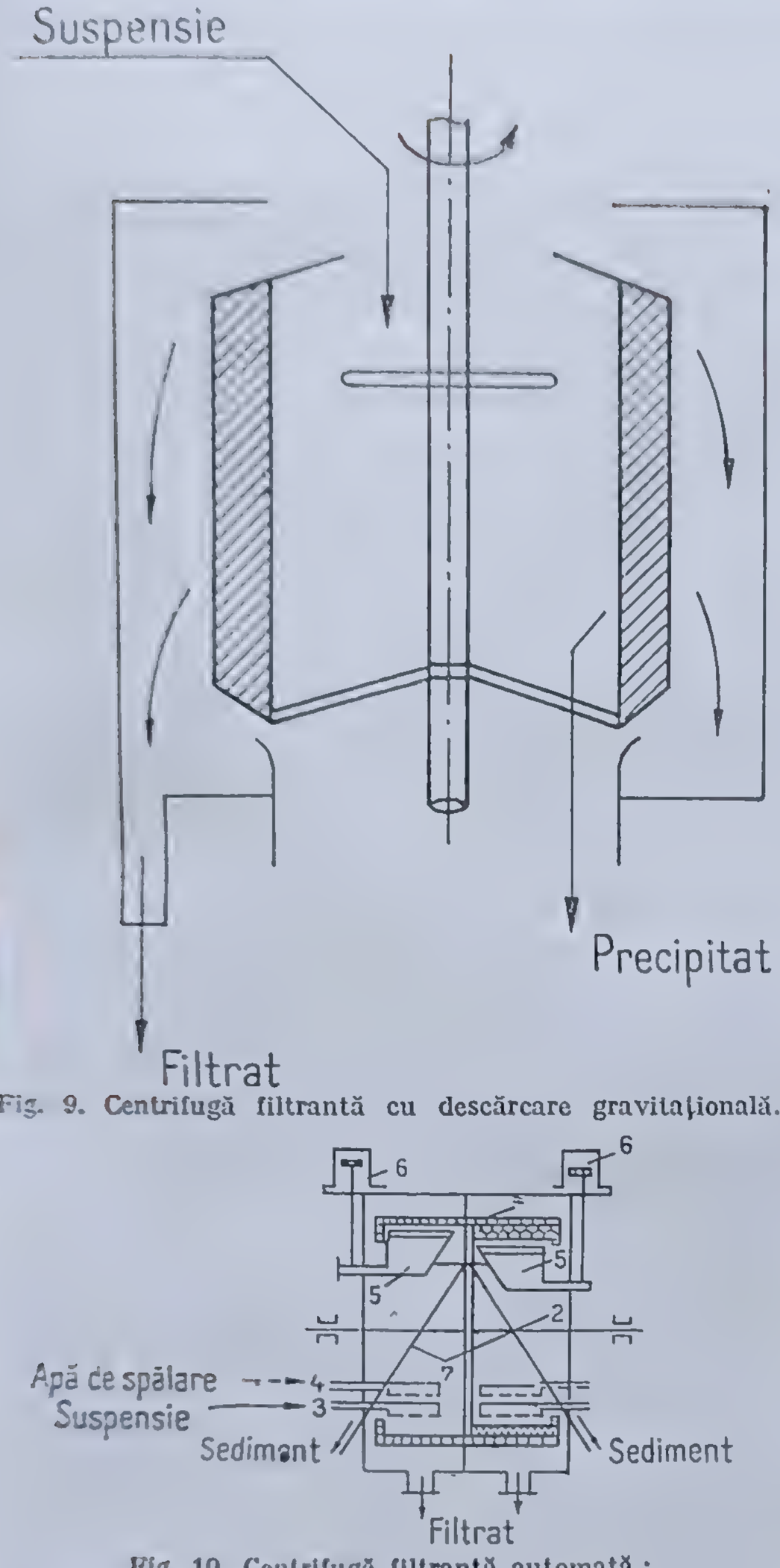


Fig. 9. Centrifugă filtrantă cu descărcare gravitațională.

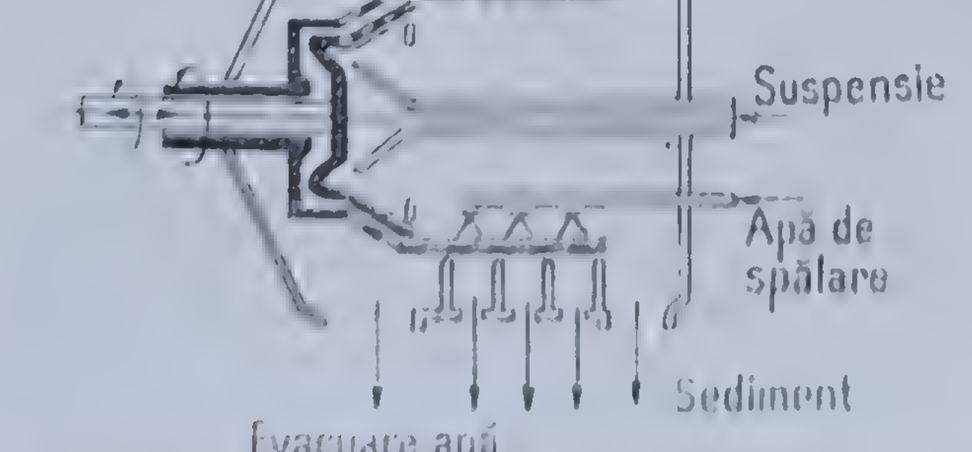


Fig. 10. Centrifugă filtrantă automată :
1 — tambur ; *2* — arbore ; *3*, *4* — alimentare suspensie și apă de spălare ; *5* — raclete pentru sediment ; *6* — servomotor pentru comanda racletelor ; *7* — plan înclinat pentru descărcarea sedimentului.

Fig. 11. Centrifugă filtrantă continuă cu împingere pulsată a sedimentului.

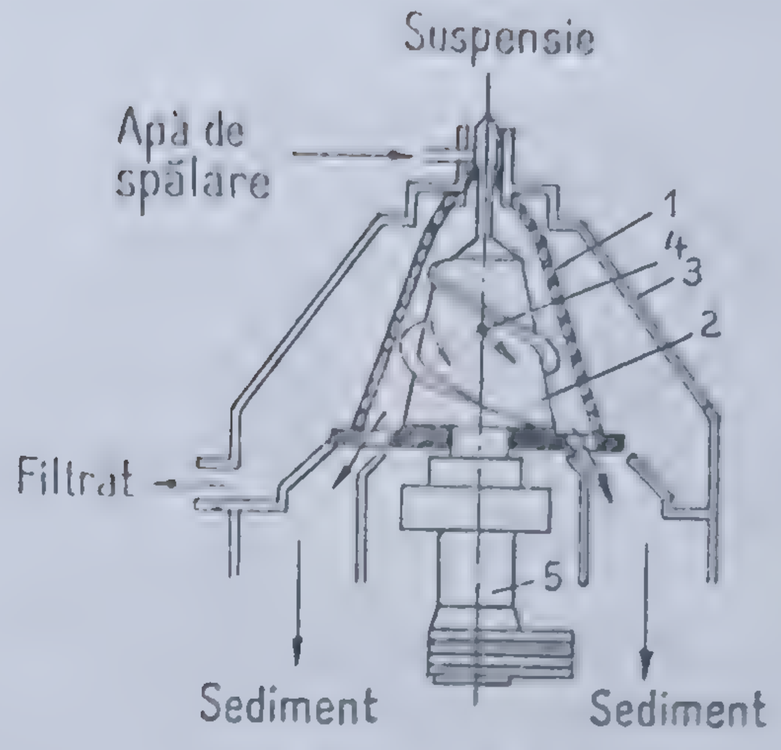


Fig. 12. Centrifugă filtrantă cu tambur conic :
1 — tambur filtrant ; *2* — tambur conic cu suprafață elicoidală ; *3* — carcasă ; *4* — admisie apă de spălare ; *5* — arbori de acționare.

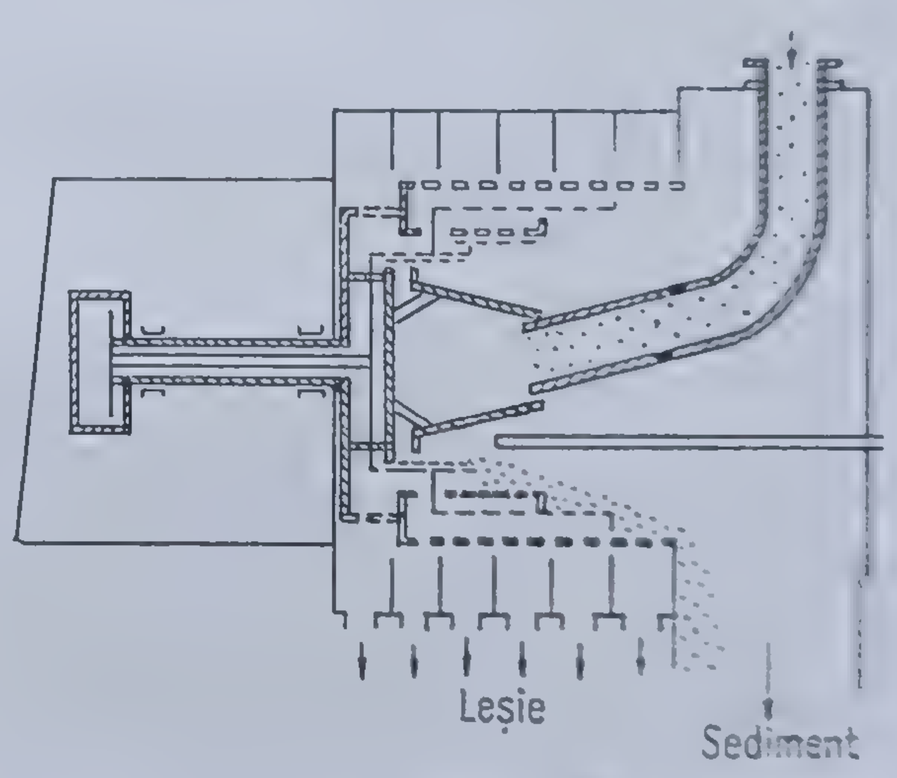


Fig. 13. Centrifugă filtrantă cu mai multe trepte.

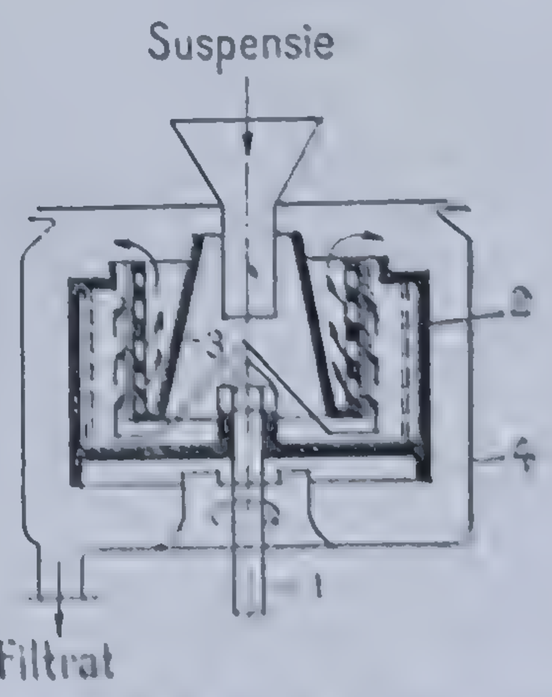


Fig. 14. Centrifugă mixtă decantoare-filtrantă :
1 — arbore ; *2* — tambur exterior ; *3* — tambur interior perforat ; *4* — carcasă.

scop, ca şi în cazul sedimentării, reducerea traiectoriei particulelor pînă la depunere, micşorarea turbulenţei, evacuarea precipitatului. În afara racletelor, pistoanelor etc., folosite la deseăreare, se citează posibilitatea vibrării centrifugei. Vibraţiile împiedică constituirea unui strat tasat de sediment, cu mare rezistenţă hidrodinamică şi contribuie, alături de forţele centrifuge, la eliminarea precipitatului.

Caracteristici de exploatare a centrifugelor

Forma suprafeţei lichidului centrifugal. În cîmp centrifugal, traiectoriile pe care le parcurg particulele disperse pentru a se depune nu sînt paralele şi nici stratul de lichid nu este de grosime uniformă, ca în cîmp gravitaţional. Acţiunea celor două cîmpuri asupra maselor în rotaţie din centrifugă dă o forţă rezultantă $\vec{F}$ (conform notaţiilor din fig. 3). O tratare geometrică simplă conduce la MN = const. Suprafaţa care îndeplineşte această condiţie este un paraboloid de rotaţie. Ecuaţia parabolei din fig. 2 este

$$y^2 = 2gx \frac{1}{\omega^2} \qquad (8)$$

Rotirea acestei curbe în jurul axului centrifugal generează suprafaţa parabolică a lichidului. La turaţii mari paraboloidul degenerează într-o suprafaţă cvasi-cilindrică. Volumul lichidului se deduce scăzînd din volumul cilindric al tamburului centrifugei, volumul paraboloidului (AVB), ocupat de aer şi dat de relaţia :

$$V_p = \pi r^2 H/2 \qquad (9)$$

Cunoaşterea acestor detalii permite o încărcare optimă a centrifugei, poziţionarea racordurilor, a altor amenajări interioare.

Puterea necesară antrenării centrifugelor se obţine însumînd următoarele elemente : N_a (puterea necesară aducerii centrifugei la turaţia de regim) ; N_b (puterea necesară aducerii lichidului la turaţia de regim) ; N_c (puterea necesară învingerii frecărilor din lagăre) ; N_d (puterea necesară învingerii rezistenţei aerului) ; N_e (puterea necesară învingerii altor rezistenţe — a racletelor, frecarea lichidului care curge prin centrifuga continuă etc.). În regim, puterea necesară rotirii centrifugelor continue, N, este suma ultimelor patru mărimi. Pentru centrifuge discontinue :

$$N = N_c + N_a \qquad (10)$$

La pornire, în ambele cazuri se vor însuma toate mărimile menţionate.

Turaţia critică a centrifugelor corespunde turaţiei la care frecvenţa de rotaţie intră în rezonanţă cu frecvenţa proprie a aparatului. Cunoaşterea acestui parametru previne accidente datorate unei centrări defectuoase, unor mase excentrice. Valoarea turaţiei critice rezultă dintr-un calcul mecanic al arborelui şi al corpului aparatului. Pentru siguranţă în exploatare se recomandă lucrul în regim subcritic (la valori ale turaţiei de 0,75—0,80 din turaţia critică) sau lucrul în regim supracritic (la turaţii de 5—6 ori mai mari decît turaţia critică). Centrifugele sînt prevăzute cu tampoane, inele elastice, amortizoare de vibraţii, fixarea arborelui se face cît mai aproape de centrul de greutate al centrifugei, racletele vor lucra astfel încît să prevină apariţia unor solicitări neuniforme.

Tipuri de centrifuge.

În tabelul 8 sînt prezentate cîteva tipuri de centrifuge împreună cu unele caracteristici de funcţionare şi domenii de utili-

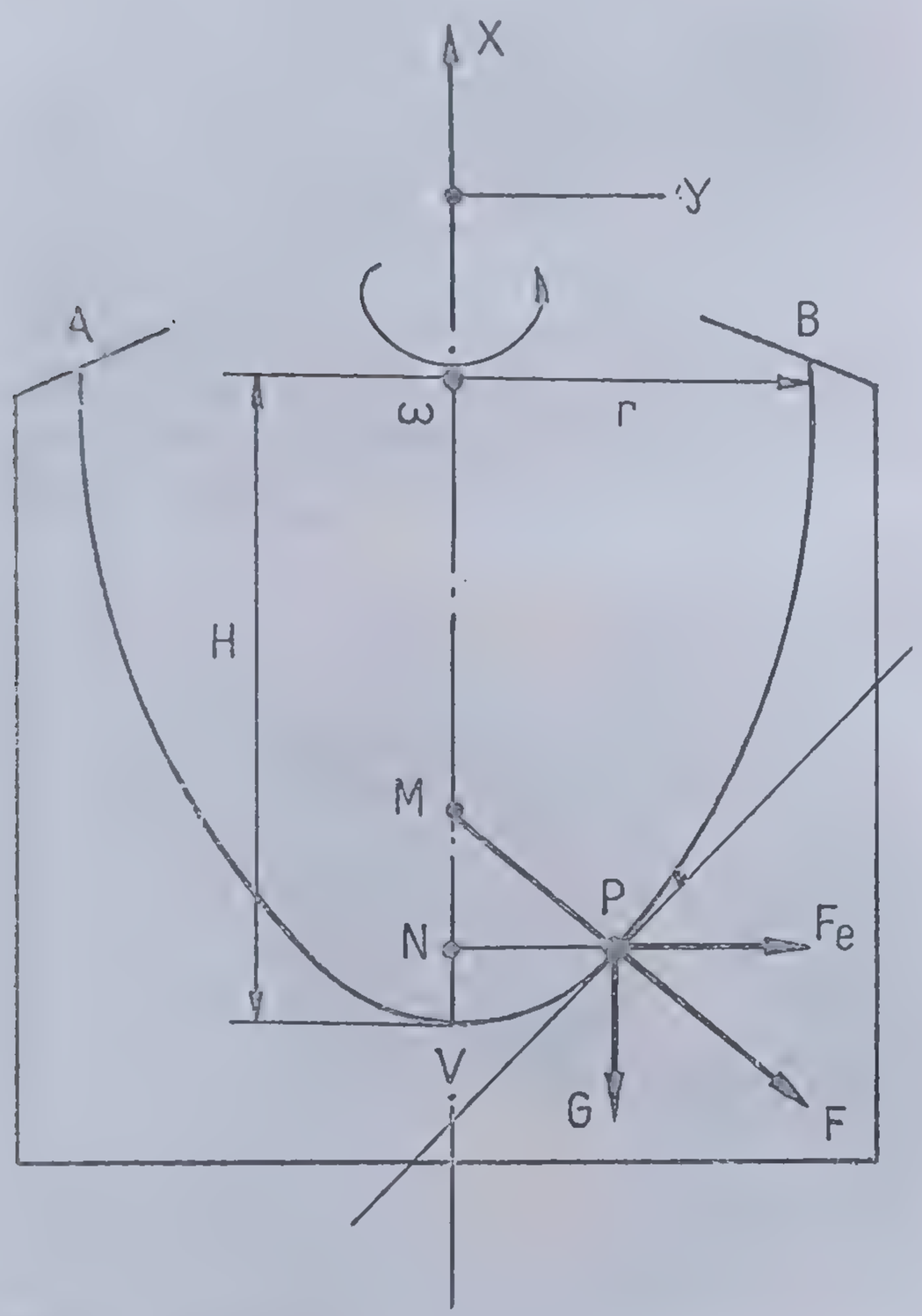


Fig. 3. Forma suprafeţei lichidului în timpul centrifugării

Tabelul 7

Performanţe ale centrifugelor filtrante

Caracteristica	Tipul de centrifugă			
	Cu tambur cilindric	Cu tambur conic	Vibratoare	Cu împingere pulsată a sedimentului
Dimensiunea minimă de particule reţinute, μ	10—20	250	150	40
Concentraţie solid, % greut.	2—50	40—80	25—75	15—75
Debit precipitat, t/h	0,1—20	5—40	5—150	0,5—50
Spălare	foarte bună	slabă	foarte slabă	bună
Limpezimea filtratului	foarte bună	slabă	slabă	bună
Calitatea sedimentului	compact sau pastă	uscat	uscat	uscat

Tabelul 8

Tipuri de centrifuge

Tipul centrifugei	Schița	Descriere sumară, caracteristici, domeniu de utilizare
Separator cu talere	Fig. 4	Reducerea distanței parcurse de particulele disperse pînă la sedimentare se face prin divizarea masei de fluid prin suprafețe solide. Alimentarea se face prin perforații în suprafețele de separare, astfel ca faza de puritate mare să parcurgă drumul cel mai lung. Separă sisteme de densități apropiate ale fazelor. Înclinarea talerelor, 30...40°; distanța între talere, de ordinul zecimilor de mm. Diametre uzuale, 0,2—0,3 m; n = cca 600 rot/min.
Supercentrifuge (centrifuge tubulare)	Fig. 5	Raporte înălțimi/diametre tamburi mari implică solicitări mecanice reduse și permit turații de 10^4—$5 \cdot 10^4$ rot/min. Productivitate, pînă la 6 t/h. Utilizate în laborator dar și în industrie pentru suspensii fine, emulsii (prelucrarea sîngelui, vaccinurilor, uleiurilor).
Centrifuge decantoare cu transportor elicoidal	Fig. 6	Doi tamburi coaxiali rotiți cu turații diferite. Pe cel lent, inferior, se fixează o suprafață elicoidală pentru evacuarea sedimentului.
Centrifugă decantoare cu camere	Fig. 7	Tambur format din cilindri coaxiali. Diametrul particulelor depuse crește cu raza tamburilor (este posibilă o fracționare a sedimentului). Solidul se evacuează discontinuu. Între tamburii mobili se pot intercala suprafețe cilindrice fixe.
Centrifugă filtrantă discontinuă, cu descărcare manuală	Fig. 8	Structura peretelui tamburului este redată în fig. 15. Funcționează în șarje. Fazele unei șarje sînt, încărcare, centrifugare, spălarea precipitatului, desecare, frînare, descărcare.
Centrifugă filtrantă discontinuă cu descărcare gravitațională	Fig. 9	Încărcarea și descărcarea se fac fără oprirea aparatului. Alimentarea se face pe un disc solidar cu arborele de antrenare; soluția este aruncată spre pereții centrifugei. Tamburul este suspendat. Descărcarea se face pe la partea inferioară. Diametre maxime 1,0—1,2 m.
Centrifugă filtrantă automată	Fig. 10	Ciclu scurt de filtrare (30—80 s). Fazele sînt comandate automat. Pentru o solicitare echilibrată se construiesc centrifuge duble. Diametre, 0,5—1 m. Funcționează pînă la 10 bar. Productivitate, pînă la 25 t solid/h.
Centrifugă filtrantă cu împingere pulsată a sedimentului	Fig. 11	Arbore orizontal. Discul coaxial cu arborele se deplasează alternativ descărcînd sedimentul. Alimentarea este continuă. Recomandată pentru obținerea unor filtrate limpezi. Diametre, maximum 1,2 m.
Centrifugă filtrantă cu tambur conic	Fig. 12	În interiorul unui tambur conic perforat se rotește cu viteză mai redusă o suprafață elicoidală servind la descărcare. Folosită la separarea particulelor de dimensiuni mari.
Centrifugă filtrantă cu mai multe trepte	Fig. 13	Tambur alcătuit din cîteva suprafețe filtrante de diametre diferite; sedimentul se deplasează de pe o suprafață pe alta printr-un sistem ca cel prezentat în fig. 11. Utilizată pentru sedimente care se tasează ușor și îngreunează trecerea filtratului, spălarea și descărcarea.

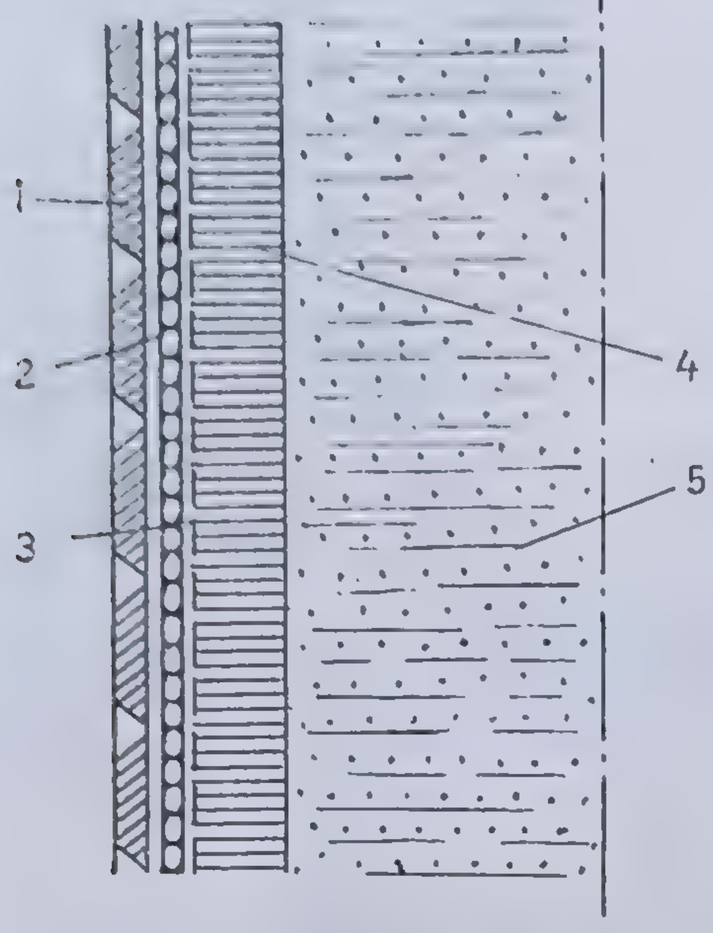


Fig. 15. Structura peretelui unei centrifuge filtrante : *1* — perete metalic perforat ; *2* — împletitură metalică (drenaj) ; *3* — sită fină sau pînză filtrantă ; *4* — sediment ; *5* — suspensie.

zare. Un caz special îl constituie centrifuga din fig. 14, cu dublă funcționalitate, decantoare-filtrantă. Suspensia alimentată prin pîlnia superioară centrală pătrunde în spațiul dintre doi tamburi coaxiali. Particulele mari sedimentează pe suprafața interioară a tamburului exterior, iar suspensia de particule fine rămasă este filtrată pe tamburul interior perforat (filtrant). Avantajele **c.** se păstrează și în operații de extracție. În mod obișnuit, solvenții folosiți pentru extracție sînt scumpi și inflamabili. Centrifugele folosite în aceste operații vor fi special protejate (eventual se va lucra în atmosferă de gaz inert), iar operarea se va face în sensul recuperării în măsură cît mai mare a solventului. Fiind alcătuită din mai multe faze care pot decurge succesiv sau simultan, **c.** poate fi asistată de dispozitive electronice de comandă (centrifuge automate, cu program), mărind eficiența economică și fiabilitatea instalației.

Aplicațiile **c.**

Domeniile de utilizare a **c.** și performanțele în aceste domenii sînt cuprinse în tabelele 3, 4, 7, 8. Separatoarele centrifugale cu talere au fost întrebuințate la început pentru separarea grăsimilor din lapte. Instalații de mare capacitate sînt azi utilizate și pentru purificarea benzinelor și uleiurilor lubrifiante, la obținerea săpunurilor, eliminarea apei din caolin, limpezirea soluțiilor de acid fosforic obținute prin procedee umede. Prin această metodă se concentrează mase biologice (bacterii, ciuperci, plante microscopice) folosite în continuare în sinteza antibioticelor și a proteinelor. O utilizare importantă este îngroșarea suspensiilor obținute la tratarea apelor reziduale industriale sau menajere. Cum concentrația și compoziția acestor suspensii poate varia, instalațiile de **c.** sînt prevăzute cu senzori care reglează parametri de operare în funcție de viscozitatea alimentării. O parte din nămolul concentrat este recirculat în centrifugă compensînd variațiile de proprietăți ale suspensiilor. Centrifuge continue cu descărcare automată își găsesc aplicații în sedimentarea unor materiale cristaline cum sînt săruri anorganice, coloranți, a unor polimeri (PVC, poliolefine). Centrifugele cu tambur, funcționînd discontinuu, în șarje cu durata de minim 10 min sînt utilizate pentru filtrarea acidului boric, *p*-xilenului, hidrogenocarbonatului de sodiu. Pentru utilizări speciale ale tehnicii **c.**, v. *Ultracentrifugare.*

Notații

z — factor de eficacitate
g — accelerația gravitațională, ms^{-2}
n — turația centrifugei, s^{-2}
R — distanța la axul de rotație în cîmp centrifugal, m
d — diametrul particulelor disperse, m
ρ_1 — densitatea fazei disperse, $kg\ m^{-3}$
ρ_2 — densitatea fazei continue, $kg\ m^{-3}$
η — viscozitatea, $Pa \cdot s$
ω — viteza unghiulară, s^{-1}
R_1, R_2 — razele interioară și exterioară ale stratului centrifugat, m
$w_{0,g}$ — viteza de sedimentare în cîmp gravitațional, $m\ s^{-1}$
$w_{0,c}$ — viteza de sedimentare în cîmp centrifugal, $m\ s^{-1}$
τ — durata centrifugării (pentru centrifugele discontinue), s
Q — debit alimentat, $m^3 s^{-1}$
L — lungimea centrifugei, m
V — volumul lichidului din centrifugă, m^3
s — grosimea stratului de suspensie, m
r_1 — rezistența specifică a precipitatului (v. *Filtrare*)
$\varkappa$ — fracția volumică de solid în suspensie
ΔP — diferența de presiune pe fețele stratului de precipitat, Pa
V_g, V_c — volum de filtrat în cîmp gravitațional, respectiv centrifugal, m^3.

Bibl. : Renert, M., *Calculul și construcția utilajului chimic*, vol. I și II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971 ; Suciu, Gh. C. și Țunescu, R. C. (sub coordonarea), *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1973 ; Iordache, Gh., Iatan, R. I., Ene, Gh., Păunescu, M. și Voicu, I., *Utilaje pentru industria chimică și petrochimică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982 ; Jinescu Gheorghița, *Procese hidrodinamice și utilaje specifice în industria chimică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983 ; Bratu, Em. A., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1984.

CENUȘĂ, reziduu solid format din componenți anorganici nevolatili, rezultat din procesele de oxidare prin arderea completă a unei substanțe. După cantitatea și compoziția **c.** rămase prin arderea unui combustibil, se pot face aprecieri asupra proceselor de prelucrare a acestuia. **C.** este formată din **c.** inerentă, denumită **c.** *interioară* (primară și secundară), și **c.** *exterioară*. **C.** primară provine din substanțele minerale conținute în materiile inițiale, care au rămas în combustibilul mineral ; **c.** secundară conține substanțele minerale acumulate în procesul de formare a combustibilului ; **c.** exterioară, datorată substanțelor anorganice care pătrund în zăcămînt prin antrenare, din acoperiș, sol sau strate intermediare, din aducția apelor de percolație a unor suspensii minerale sau a sărurilor solubile, are componenți principali argila, pirita și calcita. Spre deosebire de componenții **c.** interioare, cei care alcătuiesc **c.** exterioară pot fi îndepărtați, mai mult sau mai puțin, în cadrul procedeelor de preparare a combustibililor. Conținutul în **c.** după arderea lemnului absolut uscat este de 0,3—1 % în raport cu masa lemnului. De exemplu, compoziția (în procente) **c.** de mesteacăn este : $CaO \sim 0{,}15$; $K_2O \sim 0{,}03$; $Na_2O \sim 0{,}02$; $MgO \sim 0{,}02$; $P_2O_5 \sim 0{,}02$; $SO_3 \sim 0{,}01$ și $SiO_2 \sim 0{,}01$. Conținutul **c.** rezultată prin arderea cărbunilor variază între 2—40 %. Componenții de bază ai **c.** sînt oxizii de aluminiu, siliciu, fier, calciu și magneziu, ei reprezentînd cca 95 % din masa totală a **c.** După temperatura de trecere în stare lichidă, se disting : **c.** ușor fuzibilă (1200°C), **c.** fuzibilă (1200...1350°C) și **c.** greu fuzibilă (1350...1500°C). Fuzibilitatea **c.** depinde de raportul conținutului în oxizi, exprimat de

relația :

$$\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Fe_2O_3 + CaO + MgO}$$

C. este cu atît mai fuzibilă cu cît acest raport crește, respectiv cu creșterea raportului dintre argilă și silice. În funcție de compoziție s-au elaborat tehnologii de valorificarea c. fiind utilizate ca materii prime în industria materialelor de construcție (lianți, cărămizi etc.) sau ca materiale de infrastructură pentru autostrăzi, piste de aterizare etc. Modul de prelucrare a combustibililor solizi cu conținut mare de c., în special a șisturilor bituminoase și a cărbunilor bruni, are o importanță deosebită. Deoarece conțin cantități importante de elemente rare, cum sînt galiul, germaniul, uraniul etc., c. constituie o sursă importantă de extracție a acestor elemente. Practic, toți cărbunii minerali conțin galiu 0,001—0,01%, care însă nu se găsește în masa cărbunoasă, ci numai în c., fiind purtat de mineralele silicoaluminoase sau de sulfurile din sterilul cărbunelui. La arderea cărbunelui în scopuri energetice, majoritatea galiului trece în c. volatile, ajungînd pînă la concentrații de 0,1% Ga. Pentru recuperarea galiului, aceste c., care în mod obișnuit nu mai conțin germaniu, se prelucrează prin topire reducătoare cu oxid de cupru sau pe cale chimică prin tratare cu HCl sau solubilizare cu NaOH la temperaturi ridicate. Majoritatea cărbunilor minerali conțin germaniu (0,001—0,01%). Deoarece acesta este legat, mai ales, de carbon și conținutul său este cu atît mai mare cu cît conținutul de carbon al cărbunelui este mai mare, huilele și cărbunii bruni constituie surse importante de germaniu. Uneori și cărbunii inferiori, cum este lignitul, se remarcă prin conținuturi mari de germaniu. În S.U.A. există un lignit care, prin ardere, lasă o c. cu 6% Ge. După arderea cărbunilor în atmosferă oxidantă, germaniul rămîne practic total în c. sub formă de dioxid de germaniu greu volatil. Conținutul mediu de uraniu în c. ligniților și a unor șisturi argiloase este de cca 0,7—1% U_3O_8.

C. *de pirită* rezultă în procesul de prăjire a piritei, la uzinele de acid sulfuric și alte unități industriale din țară. Ele reprezintă pînă la 70—80% din masa piritei și, în afara oxizilor de fier, mai conțin oxizi ai altor metale, sulfați ai metalelor alcalino-pămîntoase, de plumb, zinc, cupru, cobalt, silice, aur, argint, sulfură de fier nereacționată și alte substanțe. Compoziția medie a acestor materii prime indigene este de 1—2% sulf (prăjire în pat fluidizat) sau 2—4,5% (prăjire în cuptoare polietajate), 54—63% fier, 0,1—0,8% plumb, 0,4—0,7% cupru, 0,3—3% zinc, 0,10—0,93% arsen (prăjire în pat fluidizat) și 0,02—0,1% (prăjire în cuptoare polietajate), 0,8—11 g/t aur, 10—64 g/t argint și 10—1 200 g/t metale rare. Prin extragerea metalelor neferoase, ele devin o materie primă valoroasă pentru industria siderurgică. Pentru valorificarea lor complexă au fost elaborate o serie de procedee, printre care se remarcă prăjirea clorurantă la 1050...1300°C, temperatură la care majoritatea metalelor neferoase se extrag sub formă de cloruri volatile, sau la temperaturi joase de 300...600°C, la care clorurile principalelor metale neferoase nu sînt volatile. Printre variantele procedeului de clorurare se remarcă :

— Procedeul de prăjire în prezență de NaCl, $MgCl_2$, KCl, $BaCl_2$ sau $CaCl_2$ și cărbune în două trepte, aplicat în U.R.S.S. Prima fază a procesului decurge la 300...350°C, timp de o oră, iar a doua fază la 1200...1250°C, timp de două ore. Se extrag 80—88% cupru și 96—98% zinc și plumb.

— Procedeul de prăjire în cuptoare cu strat fluidizat, timp de 45 min la 950°C, în atmosferă gazoasă cu 1,3% clor, aplicat în Japonia. Se extrage tot sulful și zincul conținut și peste 80% din cupru. După un alt procedeu japonez, prăjirea c. se face în curent de clor, iar gazele rezultate se barbotează în apă spre a dizolva sărurile metalelor și acizii liberi. În acest mod se recuperează sărurile de cupru, plumb, aur, argint și bitmut și acidul sulfuric.

Procedeul aplicat în R.F. Germania, în care după ce se prăjește c. la 1100...1300°C se clorurează la 1000°C cu clor diluat.

Datorită conținutului mare în fier al c. sînt utilizate ca materie primă, la elaborarea fontelor. În țara noastră, c. de pirită rezultate în industria acidului sulfuric sînt colectate la Combinatul de Îngrășăminte Chimice Turnu Măgurele, unde se purifică de elementele neferoase pentru a fi utilizate ca materie primă pentru industria metalurgică.

C. *vulcanică*, material fin pulverizat, expulzat de vulcani în timpul fazei explozive a erupțiilor; este constituită din fragmente de sticlă vulcanică, de cristale și de roci fin cristalizate. Se utilizează ca material de construcție, la epurarea apelor etc.

CERAMICĂ, tehnica și arta prelucrării unor materii prime (argile, caolin, cuarțite, magnezit, talc etc.) și a amestecurilor lor pentru a obține prin fasonare și ardere, pînă la topirea parțială, diferite produse finite, ca : bunuri de consum, obiecte de artă, produse tehnice, materiale de construcții etc. Denumirea derivă de la cuvîntul grecesc *keramikos* = de argilă. Începuturile c. datează din cele mai vechi timpuri, fiind cunoscută de egipteni, asirieni, greci și romani. Pe teritoriul României c. s-a dezvoltat din mileniul 5 î.e.n. Constitutiv și structural, masele ceramice sînt roci sintetice rezultate prin arderea unor amestecuri intime formate din silicați sau oxizi de origine naturală sau artificială, care suferă o serie de transformări și reacții între ele. În funcție de temperatură și compoziție, aceste transformări pot genera procese de : *sinterizare*, particulele constituente ale masei c. se unesc între ele prin înmuiere superficială ; *vitrificare*, unirea particulelor conduce la apariția unei faze sticloase ; *clincherizare*, proces intermediar între sinterizare și vitrificare. În funcție de porozitate, masele ceramice se pot clasifica în :

— *mase ceramice poroase* cu porozitate pînă la 8%, avînd majoritatea porilor deschiși ;

— *mase ceramice semivitrificate sau clincherizate*, cu porozitate 2—8%, cu porii parțial închiși ;

— *mase ceramice vitrificate* cu porozitate sub 2%, cu majoritatea porilor închiși.

După textura ciobului (aspectul masei ceramice în spărtură), modul de prelucrare și puritatea materiilor prime, produsele din mase ceramice se împart în produse de c. brută și produse de c. fină (fig. 1).

Produsele de c. *brută* se obțin din argile comune sau refractare, silice sau alți silicați. După ardere, ciobul prezintă textură grosieră, zgrunțuroasă și este colorat diferit în funcție de impurități, mai ales de oxizii de fier. Aceste produse sînt masive, neglazurate și se folosesc ca materiale de construcție pentru zidării și învelitori, sau ca materiale pentru construcția cuptoarelor și instalațiilor termice industriale.

Produsele de c. *fină* se fabrică din materii prime argiloase curate, spălate și fin măcinate, în special caolinuri și alți silicați sau oxizi metalici. Au o finisare mai îngrijită a suprafețelor, iar după ardere, ciobul prezintă o textură fină, omogenă, de culoare albă. În majoritatea cazurilor sînt glazurate. Dintre ele, cele mai importante sînt faianțele, gresiile și porțelanurile, din care se fabrică obiecte de larg consum, de artă, produse tehnice și materiale de construcții.

Masele ceramice se prepară din : materii prime plastice : argilele (v. *Argile*), caolinurile (v. *Caolin*), haloisitele, bentonitele (v. *Bentonite*), care amestecate cu apă formează o pastă căreia i se pot da forme variate, pe care le păstrează după uscare și ardere, și materii prime neplastice (degresante) : nisipurile (v. *Nisip*), cuarțul (v. *Cuarț*), feldspatul (v. *Feldspat*), calcarul (v. *Calcar*), dolomita. Adăugate, în anumite proporții, acestea din urmă modifică plasticitatea prea ridicată a materiilor prime plastice, favorizînd o bună fasonare și uscare fără contracții mari, deformări și crăpături ale produselor.

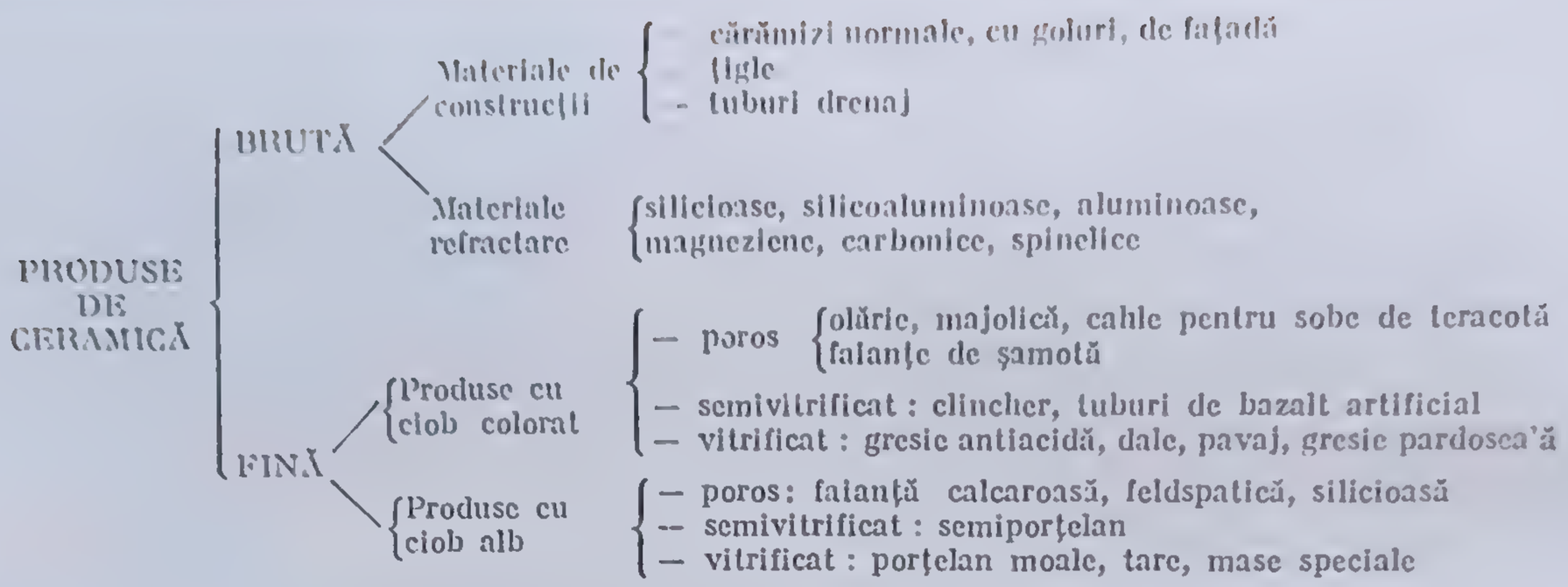


Fig. 1. Clasificarea produselor ceramice.

Prepararea maselor ceramice de plasticitate dorită în vederea fasonării, constă, în principal, din introducerea degresanților în masă, operație care se realizează pe cale uscată sau umedă.

Procedeul pe cale uscată se folosește la fabricarea maselor ceramice cu textura ciobului mai grosieră și include următoarele operații : măcinarea componenților plastici și a degresanților, dozarea, omogenizarea, umezirea amestecului și dospirea pastelor. Măcinarea materiilor prime se efectuează cu ajutorul concasoarelor, colerganguriior, valțurilor și morilor cu bile de diferite tipuri, iar pentru dozarea componenților se folosesc balanțe automate cu acțiune intermitentă sau continuă. Omogenizarea amestecului de materiale se realizează cu ajutorul amestecătoarelor pentru materiale pulverulente, care pot fi de mai multe tipuri : amestecătoare cu palete, cu arbori în formă de Z (tip Werner), cu mișcare complexă a materialului (tip Eirich) și colerganguri amestecătoare. Masele ceramice, astfel preparate, se umezesc și se depozitează în bazine de ciment, în vederea dospirii, timp de cel puțin 15 zile, acoperite cu saci uzi și se umectează din timp în timp. Prin aceasta se produce o coloidare avansată a particulelor de substanțe argiloase și dezvoltarea acizilor humici prin acțiunea bacteriilor. Drept rezultat se mărește plasticitatea pastelor și se îmbunătățesc aptitudinile de fasonare.

Procedeul pe cale umedă, folosit la fabricarea articolelor de c. fină, constă din : dozare, măcinarea umedă a maselor, omogenizarea și filtrarea barbotinelor, dospirea și dezaerarea pastelor. Dozarea se face în greutate sau în volume, sub formă de barbotine, iar măcinarea materialelor degresante se realizează separat de a materialelor plastice, în mori cilindrice cu bile, cu acțiune discontinuă. Pentru omogenizarea barbotinelor de materiale degresante cu materiale argiloase se utilizează agitatoare cu palete rotative sau cu elice. De aici, barbotinele se trec peste site cu bronz fosforos și peste magneți permanenți sau electromagneți spre a reține particulele mici de fier. Barbotinele purificate se deshidratează prin filtrare, sub presiune sau sub vid, iar masele rezultate se lasă în repaos spre a dospi, minimum 30 de zile, în pivnițe umede și cu temperatură constantă. Înainte de fasonare, acestea se omogenizează și se dezaerează cu ajutorul malaxoarelor de tip colergang sau a preselor cu vid și cu melc și se taie în bucăți adecvate procesului de fasonare.

Fasonarea produselor ceramice. Procesul cuprinde totalitatea operațiilor pe care le suferă pasta spre a se obține forma dorită a obiectelor. Ele se pot realiza pe cale umedă, semiumedă și uscată.

Fasonarea produselor ceramice pe cale umedă se face prin următoarele metode : din pastă plastică pe cale manuală, prin strunjire în forme de ipsos, prin presare din masă plastică, prin trefilare sau prin strunjire din calupuri zvântate sau uscate ; prin turnarea barbotinei manual în forme de ipsos sau semiautomat pe conveier ; prin turnarea barbotinei sub presiune la cald (80...150°C).

Fasonarea produselor ceramice pe cale uscată se utilizează pentru confecționarea pieselor ceramice cu dimensiuni precise și formă complicată. În acest scop, masa pulverulentă slab umezită se fasonează în matrițe de oțel, prin presare uscată, mai întîi la 50 kg/cm², și apoi la o presiune mare, variind între 150—600 kg/cm², cu ajutorul unor prese manuale, cu fricțiune, cu arbore cotit sau hidraulice.

Uscarea produselor ceramice. Pentru eliminarea umidității din masele ceramice se folosesc procedee de vaporizare. Acestea se realizează în uscătorii naturale sau artificiale. *Uscătoriile naturale* folosesc ca agent termic aerul atmosferic, cu temperatură și umiditate în funcție de starea timpului. În *uscătoriile artificiale* aerul sau gazele folosite se încălzesc în instalații speciale, care permit reglarea umidității și a temperaturii.

Arderea produselor ceramice se face la temperaturi ridicate, cînd au loc o serie de transformări chimice și structurale, însoțite de variația volumului și a densității, rezultînd o piatră artificială. În funcție de temperatură, se disting mai multe etape : îndepărtarea umidității reziduale și a umidității higroscopice (170...220°C) ; îndepărtarea apei de constituție din compoziția hidroxidului de fier și a haloisitului (200...400°C) ; îndepărtarea apei de constituție din aluminosilicați (caolinit, montmorillonit etc.) și disocierea carbonaților și sulfaților (400...1000°C) ; sinterizarea și vitrifierea (900...1400°C) ; răcirea, respectiv definitivarea procesului de cristalizare.

Cuptoarele folosite la arderea produselor ceramice pot fi clasificate în funcție de : *modul de încălzire* (cuptoare cu cărbuni, cu gaze, cu combustibili lichizi sau cuptoare electrice); *produsele de ardere* (cuptoare pentru : cărămizi și țigle, olărie, cahle de teracotă, c. fină etc.) ; *forma constructivă* (cuptoare lungi, pătrate, rotunde, în zig-zag, circulare, cameră, tunel) ; *drumul flăcării* (cuptoare cu flacără ascendentă, transversală și inoarsă) ; *contactul produselor cu gazele de ardere* (cuptoare cu flacără directă sau mufă) ; *modul de exploatare* (cuptoare cu funcționare periodică sau continuă).

Produsele ceramice pentru construcții

Cărămizile sînt pietre artificiale compacte, de forma unui paralelipiped dreptunghiular, fasonate din argilă ușor fuzibilă, cu sau fără adaosuri degresante și arse la temperaturi cuprinse între 950...1100°C ; în afara cărămizilor obișnuite pentru construcție, se mai fabrică varietăți fasonate : cu goluri și de fațade ;

Țiglele pentru acoperișuri, de diferite tipuri (solzi, cu jgheab, olandeză, română etc.) și de dimensiuni variabile, se fabrică din varietăți superioare de argile plastice, cu o contracție medie de cel mult 7% ; țiglele fasonate cu ajutorul mașinilor

se aduc în camerele de uscare aşezate deasupra cuptoarelor de ardere, unde se usucă cu ajutorul gazelor arse şi a căldurii radiante, după care se introduc în cuptoarele de ardere. *Tuburile de drenaj* cu masă poroasă nesmălţuită se fabrică din argile plastice de cărămidă. După formare, se usucă şi se ard la temperaturi de 950...1 000°C.

Produsele ceramice din gresie

Sînt produse cu masă compactă, dură, care dau un sunet caracteristic prin ciocnire ; sînt antiacide şi rezistă la acţiuni mecanice. Se folosesc în industria chimică, construcţii, agricultură, la fabricarea unor produse sanitare sau de menaj ; *cărămizile clincher* din argile greu fuzibile şi cu intervalul de vitrificare cît mai mare posibil se utilizează la pavarea drumurilor, trotuarelor, pardoselelor în fabrici, faţadelor, instalaţiilor hidrotehnice etc.;

tuburile pentru canalizare, de gresie, din argile plastice greu fuzibile, cu temperatură de vitrificare scăzută şi acoperite la interior şi la exterior cu smalţ ;

plăcile ceramice pentru pardosele fabricate din argilă sau masă argiloasă cu adaosuri colorate, fasonate pe cale uscată şi arse pînă la vitrificare ;

produsele ceramice antiacide (produse de gresie), compacte, vitrificate, cu mare rezistenţă la compresiune, rupere, uzură, impermeabile pentru gaze şi rezistente la acţiunea acizilor. Se fabrică din argile plastice, lipsite de impurităţi dăunătoare, cu contracţie uniformă, vitrificare bună la temperaturi relativ scăzute (1130...1180°C). Între temperatura de vitrifiere şi cea de topire trebuie să existe un interval cît mai mare. Se utilizează în ind. chimică, electrochimică, farmaceutică, alimentară etc. Pentru industria chimică, din aceste produse se fabrică : exhaustoare, refrigerente, inele Rasching, bile, turile, vase cu agitator, vase pentru păstrarea şi transportul alcaliilor caustice, cazane pentru fierberea celulozei, căptuşeli rezistente la acizi, grile pentru turnurile de acid sulfuric, turnuri de absorbţie pentru acid azotic etc.

Produsele refractare, extrem de variate, pot fi clasificate, după compoziţia mineralogică, în produse cu oxid de aluminiu, semiacide, silicioase (silice), magnezitice, spinelice, dolomitice, cu conţinut de carbon şi speciale (cu zirconiu, titan, siemenzit, cromsilice etc.). Se caracterizează prin refractaritate, rezistenţă mecanică, temperatură de înmuiere, rezistenţă la şoc termic, constantă de volum, stabilitate chimică, conductibilitate termică, porozitate ş.a. Au mare importanţă pentru industria modernă fiind utilizate, pe scară largă, la căptuşirea furnalelor şi a cuptoarelor Siemens-Martin, în metalurgie, a cuptoarelor de încălzire şi termice din ind. chimică, ceramică etc., a cuptoarelor de cocs, ciment, var, sticlă, a cuptoarelor electrice, a focarelor de ardere a combustibililor etc :

produsele refractare de şamotă, cu conţinut de 30—46 % Al_2O_3, se fabrică prin arderea produselor fasonate din argile refractare măcinate sau din caolinuri degresate. La fabricarea produselor de şamotă speciale se întrebuinţează bauxită, diaspor, corund, cianit, silimanit, carborund, grafit etc. ;

produsele refractare semiacide pot fi constituite din : argilă refractară cu cuarţ sau argilă refractară cu caolin şi nisip cuarţos, conţinînd ~30 % Al_2O_3 şi ~65 % SiO_2 ; şamotă semiacidă (argilă refractară cu conţinut înalt de SiO_2) ; produse de şamotă cu cuarţ (din caolin sau argilă refractară cu şamotă şi cuarţ măcinat) ;

materialele refractare superaluminoase cu peste 46 % Al_2O_3 se caracterizează printr-o stabilitate termică şi chimică mare. Ele aparţin grupei silimanitului, corindonului şi sintercorundului. Cele din grupa silimanitului [silimanit, andaluzit, cianit (disten) şi dumortierit] dau mullit (86 %) şi silice liberă (14 %). Se utilizează în ind. sticlei şi a porţelanului, la fabricarea capsulelor cu pereţi subţiri. Materialele refractare cu corindon şi electrocorindon artificial, cu preţ de cost ridicat se folosesc la confecţionarea tuburilor pentru cuptoare cu rezistenţă, a nacelelor, creuzetelor, tuburilor pirometrice. Materialele refractare cu corindon sinterizat, foarte dure (9 scara Mohs), cu rezistenţă mecanică (5 000—6 000 kg/cm²) şi refractaritate mare (2050°C) se utilizează la fabricarea bujiilor auto, tuburilor pirometrice impermeabile la gaze etc. *silica*, material refractar cu ~92 % SiO_2, fabricat din roci cuarţitice sau cuarţoase cu liant de var sau argilă, se folosesc la confecţionarea cărămizilor pentru căptuşirea unor cuptoare industriale, cuptoarelor electrice de topit oţel, convertizoarelor Bessemer etc. ;

materialele refractare magnezitice, produse cu un conţinut de 80—85 % MgO şi refractaritate ~2000°C, se utilizează la căptuşirea cuptoarelor metalurgice care lucrează după procedeul bazic, şi la confecţionarea orificiilor oalelor de turnarea oţelului ;

materialele refractare forsteritice conţin 33—55 % MgO şi au raportul MgO : SiO_2 egal cu 0,91—1,33, fabricate din olivinite. Se utilizează la căptuşirea cuptoarelor de ardere, care funcţionează la temperaturi înalte. Înlocuieşte cărămizile din silice ;

produsele refractare spinelice sînt materialele refractare ale viitorului. Se obţin sintetic din oxid de aluminiu fin măcinat sau bauxită cu magnezit ars şi topire în cuptor electric ;

materialele refractare dolomitice sînt obţinute din dolomită cu adaosuri de substanţe (MgO) pentru îmbunătăţirea proprietăţilor. Se utilizează la căptuşirea cuptoarelor electrice cuptoarelor Siemens-Martin, convertizoarelor Thomas etc. ;

materialele refractare zirconice, pe bază de dioxid de zirconiu, sau ortosilicat de zirconiu, se utilizează la confecţionarea unor creuzete pentru topirea sticlei de cuarţ şi a platinei extrapure ;

produsele refractare cu carborund conţinînd argilă refractară şi sticlă solubilă, arse la temperaturi înalte, se utilizează pentru fabricarea plăcilor şi mufelor pentru cuptoare tunel şi a rezistenţelor superohmice pentru cuptoarele electrice ;

produsele refractare argilo-grafitice, pe bază de argilă refractară, şamotă şi grafit, se fabrică, mai ales, sub formă de creuzete şi retorte pentru topirea oţelului şi a metalelor neferoase, a dopurilor şi orificiilor pentru oale de turnare.

Produsele de c. fină sînt vitrificate, au porii mărunţi, structură omogenă şi compactă. Dintre acestea fac parte : *porţelanul*, produs ceramic cu masa vitrificată, albă, translucidă, impermeabilă pentru apă şi gaze (v. *Porţelan*) ;

produsele ceramice fine de gresie, pe bază de argilă plastică (35—40 %), caolin ars (45—55 %), feldspat 10 % şi cioburi de porţelan (5—10 %), folosite pentru fabricarea veselei chimice de laborator şi a vaselor pentru menaj ;

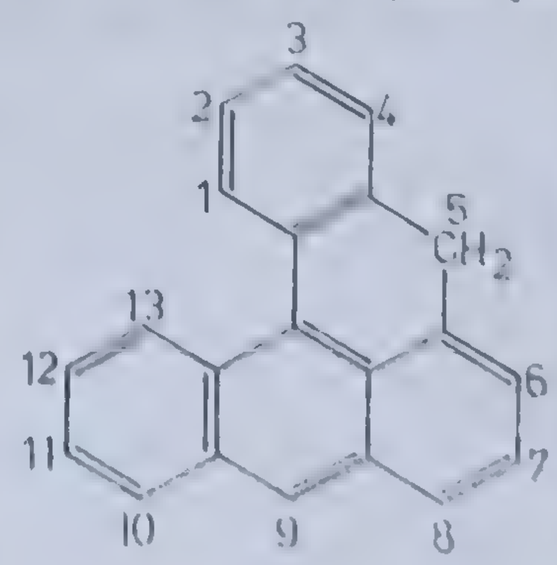
produsele electroizolatoare mullitice, corundice, steatice, titanomagnezitice şi talcoargiloase, folosite la fabricarea izolatorilor pentru bujii de motoare auto şi de avioane, izolatori pentru aparate de înaltă frecvenţă etc. :

semiporţelanul, produs intermediar între porţelan şi faianţă utilizat la fabricarea obiectelor sanitare şi a veselei ;

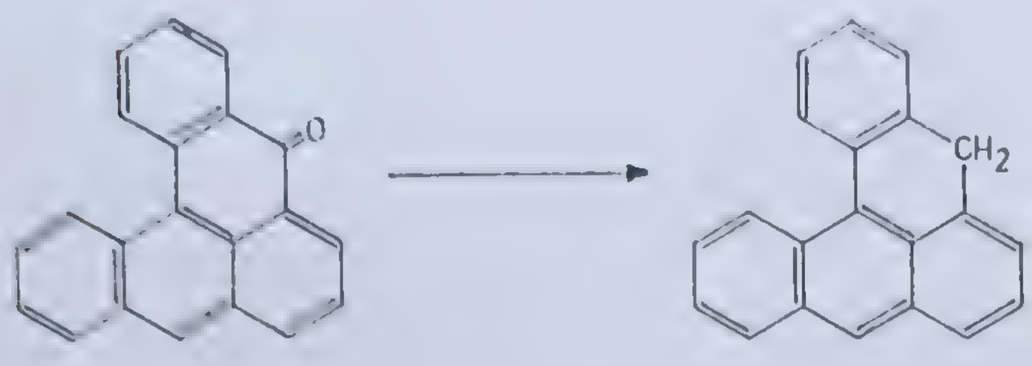
faianţa, produs ceramic cu masa albă, poroasă, acoperit cu smalţ uşor fuzibil, utilizat la fabricarea veselei, obiectelor sanitare, medicale, decorative (v. *Faianţă*) ;

foyerlonul, masă ceramică conţinînd 25—30 % argilă plastică şi 20—45 % caolin, întrebuinţat la fabricarea obiectelor sanitare mari (căzi de baie etc.).

CERANTREN (5H-Naft 3.2.1-*de* antracen), $C_{21}H_{14}$, masa mol. 266. Plăci mari, galben-portocalii, cu p.t. 138...139°C (din benzen şi eter de petrol). Se dizolvă în acid sulfuric conc., formînd o soluţie galbenă care devine verde prin sedere. Intermediarul cheie în sinteza c. este cerantrona, compus colorat roşu-închis, cu p.t. 178...179°C, care se poate prepara în rînd sau prin diverse metode. Reducerea cerantronei la c. se face cu zinc şi hidroxid de sodiu.

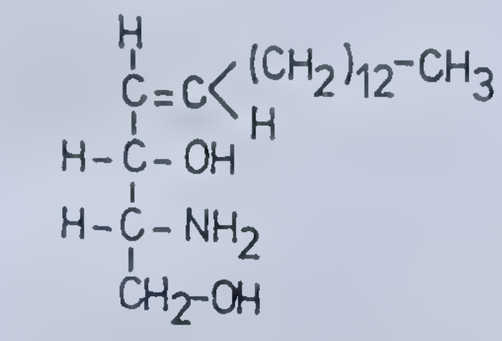


COOH
H_3PO_4
H_2SO_4 conc
Zn/KOH
C=O
O
H_2SO_4
CO
CH_2
COOH
C_6H_6
$AlCl_3$
COCl
(a)
(b)
(c)
C_6H_5MgBr

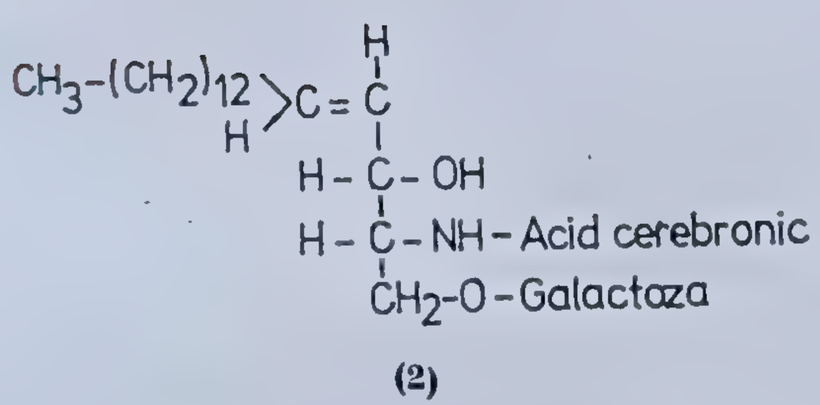


Cerantrona se prepară plecînd fie de la clorura acidului 9,10-antrachinon-1-carboxilic (calea *a*), fie din compusul Grignard al *o*-bromodifenilmetanului (calea *b*), fie de la dilactona acidului benzofenondicarboxilic (calea *c*).

CEREBROZIDE, lipide din grupa sfingolipoidelor, conținînd în structură un amino dialcool (sfingozina), un acid gras superior și un glucid (cel mai frecvent galactoza, dar și glucoza), sau un amestec între aceștia. Sfingozina este o structură conținînd 18 atomi de carbon cu o dublă legătură *(trans)* și o grupare NH_2 la atomul C_2 și două grupări OH la C_1 și C_3 (1). Se găsește în cantitate mare în natură la animale și plante.



(1)



(2)

C. se găsesc în cantitate mare în creier, unde apar în asociere cu fosfatidele, avînd rol de transmitere a influxului nervos la nivelul sinapselor. Dintre **c.**, în funcție de acizii grași pe care le conțin, se pot deosebi : cerazina cu acid lignoceric, cerebrona cu acid cerebronic 2, nervona cu acid nervonic, oxinervona cu acid oxinervonic. Toate au 24 atomi de carbon. S-a putut dovedi că cei patru acizi din constituția **c.** din organismul animal se pot transforma ușor unul în altul. În toate cazurile acidul gras este fixat la gruparea aminică a sfingozinei, cu care se stabilește o legătură amidică. Aceste amide, denumite ceramide, caracterizează sfingolipidele. Galactoza este fixată la gruparea hidroxilică terminală a sfingozinei prin stabilirea unei punți de oxigen 2.
O categorie aparte de **c.** o constituie cea a gangliozidelor ce se găsesc în cantitate mare în creier, dar și în splină, suprarenale, rinichi, plămîn, leucocite, eritrocite. Acestea conțin în moleculă, în afară de sfingozină, un acid gras, o hexoză și un acid neuraminic ($C_{10}H_{19}O_8N$). Au fost izolate din celulele ganglionare ale sistemului nervos, din substanța cenușie și din membrana eritrocitelor, sub formă de stearil gangliozid. Acidul *N*-acetil-neuraminic este un polioxiaminoacid azotat cu mai multe funcții hidroxilice și o funcție cetonică. Acumularea sfingolipidelor caracterizează biochimic anumite boli ale sistemului nervos central (Niemann-Pick, Gaucher, Tay-Sachs). V. și *Cefaline ; Lipide*.

CERIMETRIE, grup de metode titrimetrice de analiză bazate pe reacții de oxidare, în care reactivul de titrare este o sare de Ce(IV). Se pot titra pe această cale : sărurile feroase, azotiții, acidul oxalic și oxalații, sărurile de calciu, arsenul (III), zaharurile reducătoare și altele. Sărurile de Ce(IV) folosite ca reactiv de titrare sînt : sulfatul ceric anhidru ($Ce(SO_4)_2$) sau sulfatul dublu de ceriu și amoniu ($Ce(SO_4)_2 . 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$). Pentru obținerea soluției de sulfat ceric se poate folosi și oxidul ceric (CeO_2) care se dizolvă în H_2SO_4 conc. la cald. În același scop se mai folosește oxalatul ceros ($Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$) care prin calcinare ușoară se transformă în oxid ceric și apoi se dizolvă în acid sulfuric conc. Soluțiile de sulfat ceric sînt foarte stabile, fapt pentru care factorul acestor soluții se verifică rar. Se recomandă totuși ca soluțiile de sulfat ceric să se păstreze în sticle brune, lumina accelerînd reducerea la Ce^{3+}. În general, soluțiile de săruri cerice sînt mai stabile decît soluțiile de permanganat de potasiu (permanganatometrie). Sărurile cerice sînt oxidanți puternici, cuplul redox Ce^{4+}/Ce^{3+} avînd potențiale standard ridicate :

$$E^\circ = 1{,}28\ V \qquad (\text{în } HCl n)$$

$$E^\circ = 1{,}44\ V \qquad (\text{în } H_2SO_4 n)$$

$$E^\circ = 1{,}61\ V \qquad (\text{în } HNO_3 n)$$

Datorită hidrolizei, sărurile cerice precipită la $pH > 0{,}8$. Din această cauză soluțiile de săruri cerice se prepară la $pH \approx 0$.
Titrul soluțiilor de sulfat ceric, utilizate în **c.** se determină cu tiosulfat de sodiu și iodură de potasiu, pe baza reacțiilor :

$$2\,Ce(SO_4)_2 + 2\,KI = Ce_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + I_2$$

$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaI + Na_2S_4O_6 \text{ (indicator : amidon)}$$

Titrul soluției exprimat în Ce^{4+} se calculează cu formula :

$$T = \frac{n_1 \cdot T_1 \cdot 140{,}13}{n \cdot 126{,}91}$$

în care n și n_1 reprezintă volumul în cm^3 de soluție cerică și respectiv de tiosulfat, iar T_1 — titrul soluției de tiosulfat exprimat în iod. Titrul soluțiilor de sulfat ceric se mai determină de asemenea cu oxalat de sodiu sau acid oxalic în prezență de *o*-fenantrolină feroasă ca indicator, pe baza reacției :

$$2\,Ce(SO_4)_2 + Na_2C_2O_4 = Ce_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2\,CO_2,$$

cînd calculul se face cu relația :

$$T = \frac{a \cdot 140{,}13}{n \cdot 66{,}98}$$

în care a reprezintă greutatea oxalatului de sodiu solid cîntărit.

Bibl. : Liteanu, C., *Chimie analitică cantitativă. Volumetria*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973.

CERIU, Ce, element chimic, metal, din grupa lantanoidelor, Z 58, A 140,12, structura stratului electronic exterior $4f^2 6s^2$, stări de oxidare (III) și (IV). A fost descoperit (1803) de M. Klaproth și, în același an și independent de acesta, de J. Berzelius. A fost denumit după numele asteroidului Ceres, descoperit în 1801. **C.** elementar a fost izolat abia în 1826 de G. G. Mosander. Este un element răspîndit ($4{,}5 \cdot 10^{-3}$ %) într-un număr mare de minerale de geneză pegmatitică, majoritatea conținînd toriu, lantan și alte lantanoide. Practic se extrage din monezită, fosfat de lantanoide (Ce, La, Th, ...)PO_4 cu un conținut de 50—60 % oxizi de lantanoid, La_2O_3 și 5—10 % ThO_2. Amestecul de oxizi ai lantanoidelor

conține 20,80—27,20% Ce_2O_3. C. se găsește răspîndit sub forma unui amestec de 4 izotopi naturali ^{136}Ce (rar), ^{138}Ce (rar), ^{140}Ce (89%), ^{142}Ce (11%). Pe cale artificială s-au sintetizat 4 radioizotopi de viață scurtă: ^{139}Ce (K(γ); 140*d*), ^{141}Ce(β⁻(γ); 30,6*d*), ^{143}Ce(β⁻(γ); 33*h*); ^{144}Ce(β⁻; 275*d*).

Extragerea c. din concentratele de monezită se face prin dezagregare cu acid sulfuric sau cu hidroxid alcalin conform reacțiilor:

$$(Ce, La, Th)(PO_4)_x + yH_2SO_4 \rightarrow (Th, La, Ce)(SO_4)_y + xH_3PO_4$$

$$(Ce, La, Th)(PO_4)_x + yNaOH \rightarrow (Ce, La, Th)(OH)_y + Na_y(PO_4)$$

Hidroxizii se dizolvă în acid azotic, iar după oxidarea c. cu oxigenul din aer la Ce(IV) se adaugă azotat de amoniu pentru a precipita $NH_4Ce(NO_3)_5$, separîndu-se de restul lantanoidelor.

Obținerea c. metalic. Metoda industrială constă din electroliza triclorurii de c. topită în amestec cu 10% NaCl și KCl într-un vas de cupru, la 30—40 A și 15—20 V, sau din electroliza unei soluții de CeO_2 în CeF_3 la o densitate de curent de 8—10 A/cm². C. metalic se poate obține și pe cale metalotermică, reducînd $CeCl_3$ cu sodiu sau potasiu, la cald.

Proprietăți fizice și chimice. C. este un metal alb-argintiu, care în aer se acoperă cu un strat de oxid devenind cenușiu, reamintind culoarea fierului. Duritatea sa este comparabilă cu a plumbului. Cristalizează în rețea cubică sau hexagonală, *d* 6,76, p.t. 807°C, p.f. 2900°C, ductil și paramagnetic, avînd susceptibilitatea paramagnetică $\times 10^{-6}$. C. se combină cu metalele și semimetalele formînd numeroase aliaje. Aliajele sale cu borul și siliciul sînt fragile. Cu magneziul formează la cald aliaje de culoare albă CeMg, $CeMg_3$, $CeMg_9$ și Ce_4Mg. Au fost izolate aliaje cu aluminiul ($CeAl_3$, CeAl, $CeAl_2$, Ce_2Al și Ce_3Al), cu staniul ($CeSn_2$, Ce_2Sn, Ce_2Sn_3), cu bismutul ($CeBi_2$, Ce_3Bi, Ce_4Bi) și cu cuprul ($CeCu_2$, $CeCu_4$, $CeCu_6$). C. se aliază și cu Zn, Hg, Fe, Ni, W, Mn și Cd. Posedă o mare activitate chimică, asemănătoare cu a lantanului. Încălzit în hidrogen, devine incandescent trecînd în hidrură H_3Ce, iar în clor arde cu o lumină vie, la 210°C, transformîndu-se în $CeCl_3$. Cu vaporii de brom se combină greu chiar la 215°C. Reacționează energic cu oxigenul. Apa rece îl atacă lent, apa caldă rapid. Se păstrează în glicerină sau benzen. C. este reducător; reduce în special oxizii de magneziu, fier și crom, cu degajare de căldură. Se dizolvă în acizi minerali diluați, dar este insolubil în acid azotic concentrat, deoarece se acoperă cu un strat de dioxid de c. Reacționează cu sărurile de amoniu dizolvate în amoniac lichid, formînd compuși cum sînt $CeI_3 \cdot 7{,}5\text{-}8\ NH_3$ sau $CeBr_3 \cdot 7{,}5—8\ NH_3$.

Combinațiile c.

Principalele combinații ale c. *(III)*

Oxidul de c., Ce_2O_3, masa mol. 328,20, pulbere cenușiu-verzuie, *d* 6,9—7,0, încălzită la 200°C se aprinde, insolubilă în apă și HCl, solubilă în acid sulfuric. *Fluorură de* c., CeF_3, masa mol. 197,13, albă, hexagonală, *d* 6,16, se topește la 1324°C, insolubilă în apă rece. *Clorură de* c., $CeCl_3$, masa mol. 246,50, cristale, incolore, delicvescente, *d* 3,92, se topește la 848°C, iar peste această temperatură se descompune. Solubilă în apă rece și în alcool, se descompune în apă caldă. *Azotat de* c., $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, masa mol. 434,25, cristale incolore sau roșii, delicvescente, pierde 3 molecule de apă la 150°C și se descompune la 200°C. Solubil în apă și în alcool.

Principalele combinații ale c. *(IV)*

Bioxidul de c., CeO_2, masa mol. 172,13, cristale cubice, albgălbui sau amorfe, *d* 7,3, p.f. 1950°C, insolubil în apă rece și caldă, solubil în H_2SO_4 și în HNO_3. *Tetrafluorura de* c., CeF_4, masa mol. 231,15, pulbere albă, amorfă, se descompune la cald, insolubilă în apă rece, solubilă în acizi. *Tetraazotatul de* c., $Ce(NO_3)_4$, masa mol. 388,16, substanță roșietic-gălbenă, delicvescentă, solubilă în apă rece, se descompune în apă caldă, solubilă în alcool.

Întrebuințări. Primele aplicații practice se referă la întrebuințarea CeO_2 în scopul fabricării sitelor Auer și a aliajelor Fe—Ce pentru pietrele de brichetă. În metalurgie se utilizează cu succes ca dezoxidant. Fixînd cu ușurință oxigenul, sulful, azotul, fosforul, hidrogenul și carbonul, c. contribuie la ameliorarea calității fontelor și oțelurilor. În oțel se introduce sub formă de aliaje cu fierul (feroceriul) sau de aliaje mischmetall (94—99% lantanoide, dintre care 65% Ce, restul Fe urme de S, C, Co, Al). Oțelurile cu adaus de c. devin termorezistente și inoxidabile. Fonta cu pînă la 0,16% c. devine mai fluidă și mai ușor de prelucrat la cald, iar oțelul cu 0,75% mischmetall, își mărește considerabil fluiditatea și capacitatea de prelucrare la cald, crescîndu-i totodată rezistența mecanică și stabilitatea la oxidare. Datorită capacității accentuate la reducere, c. stă la baza multor reacții metalotermice, fiind un reducător mai energic decît aluminiu. Este recomandat mai ales în vederea obținerii Nb, Zr, Fe, Co, Ni, Cr, Na, Y, W, Tl, B și Si în stare pură. O utilizare largă au aliajele c. cu aluminiul și magneziul, caracterizate prin fluiditate și rezistență mecanică la rupere și coroziune ridicate (aliajele Al—Ce se folosesc la confecționarea pistoanelor motoarelor de avion). Aliajele de c. cu cobalt ($CeCo_5$) sau cele cu fier și cupru se utilizează la confecționarea magneților permanenți. CeO_2 se adaugă în glazuri ceramice, azotatul de Ce(IV) îndeplinește rolul de mordant în industria textilă și pielărici, iar sulfatul de Ce(III) este un bun catalizator al reacției de oxidare a SO_2 la SO_3.

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Marcu, Gh., Brezeanu, M., ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

CERMET, denumire prescurtată a cuvintelor englezești *ceramic* și *metals*, desemnînd un amestec realizat prin sinterizarea unor componente metalice și nemetalice (ceramice). C. oxidici conțin oxizi metalici și un liant, de exemplu Al_2O_3 și crom, sau ThO_2 și molibden. C. duri se prepară din boruri, carburi, nitruri sau siliciuri și liant metalic, cum sînt: Cr_3B_2 + + Ni, TiC + Ni/Co etc. Conținutul de metal poate varia între 20 și 80%. În c. se reunesc proprietăți ale maselor ceramice (materiale dure, greu fuzibile) cu cele ale metalelor (bună conducție termică, tenacitate). Se utilizează la căptușirea camerelor de combustie a reactoarelor, ca material de creuzet, daltă pentru metale dure, la așchierea metalelor.

CERNĂTESCU, Radu. (n. 17 aug. 1894, Huși — m. 17 ian. 1958, Iași). Chimist. Licențiat în științe fizico-chimice al Universității din Iași (1916). Dr. în chimie al Universității din Iași cu teza *Legea lui Dalton aplicată la soluții concentrate* (1920). Prof. de chimie analitică (1932—1940) și prof. de chimie anorganică (1940—1958) la Universitatea din Iași; prof. de chimie fizică și analitică (1938—1940) la Școala Politehnică din Iași, director al Institutului de chimie „Petru Poni" din Iași. M. coresp. al Acad. Române (1940), m. al Acad. R.P.R. (1948). M. coresp. al Academiei de Științe al R. P. Ungaria. Premiul de stat (1950). În cercetarea științifică a abordat domeniile chimiei anorganice, chimiei analitice, electrochimiei și biochimiei. A studiat potențialul electrochimic al unor metale în lichide organice, influența halogenurilor alcaline asupra solubilității apei în fenol, gradul de hidroliză și stabilitatea arseniaților alcalini și a cianurilor complexe de argint. Vastă activitate de cercetare științifică în domeniul chimiei combinațiilor complexe. A elaborat metoda de sinteză a unor complecși ai mercurului și cadmiului. Studii asupra influenței structurii moleculare a liganzilor, asupra stabilității și proprietăților complecșilor. A urmărit

capacitatea de complexare a unor molecule organice cu acțiune fiziologică cum sînt acizii : nicotinic, 5-nitrobarbituric ș.a. și a sintetizat compleeși ai derivaților halogenați cu baze având azot în nucleu, cu proprietăți bacteriostatice. Cercetări fundamentale de chimie analitică : a stabilit noi metode de dozare a argintului, cadmiului, magneziului, cobaltului, noi reacții analitice pentru acidul azotic și azotați, molibdați, wolframați, vanadați, alcaloizi, vitamine ș.a. Autor al unor metode polarografice de analiză cu aplicații în industrie. Fondator al Institutului de chimie macromoleculară „Petru Poni" din Iași. Militant antifascist.
Tratat elementar de chimie organică (3 vol., 1950—1951).

CERNELURI, produse folosite la trasarea de semne, de obicei pe hîrtie, care formează scrierea, desenul, reproducerea unei fotografii sau text etc. Întrebuințarea c. datează din perioada 2700—2500 î.e.n. În Egipt și în China au început să se utilizeze, inițial, pentru scrierea pe papirus, pe pergament sau pe pereți preparate obținute din funingine sau cărbune de lampă și seu, clei animal sau uleiuri vegetale. După scopul în care sînt folosite c. se clasifică în c. de imprimat (c. poligrafice, c. tipografice), c. de scris și de desenat. C. *poligrafice.* Sînt amestecuri de pigmenți dispersați într-un mediu de dispersie denumit liant sau firnis și se prezintă sub forma unor paste mai mult sau mai puțin fluide care, după aplicare prin intermediul unei mașini de imprimare, formează o peliculă foarte subțire, uscată. Din punct de vedere fizico-chimic, c. poligrafice sînt sisteme coloidale, polidisperse, structurale, stabilizate la maxim. Faza dispersă constă din particule de pigmenți cu diametre sub 1,5 mm, iar mediul de dispersare este o soluție coloidală oleofilă sau hidrofilă. Firnisurile oleofile pot fi uleiuri vegetale sicative sau semisicative, mai mult sau mai puțin polimerizate, rășini sintetice, dizolvate în uleiuri vegetale și/sau minerale sau în solvenți organici. C. trece de pe forma de tipar pe suport față de care aderă mai bine. Fixarea c. pe suport și formarea stratului final poate avea loc prin fenomene ca de ex. : penetrarea majorității firnisului în porii hîrtiei și menținerea pe suprafața ei a pigmenților și a unei mici părți din firnis (de exemplu la c. pentru tipar rotativ, folosit la imprimarea ziarelor). C. pentru tipar adînc sau flexografic se usucă prin evaporarea solvenților care trebuie aleși astfel încît c. să nu se usuce pe valurile de distribuție din mașină. La fel se usucă și c. *heat set* pentru tipar înalt sau offset care conțin solvenți petrolieri cu puncte de fierbere ridicate (175...325°C). Alte c. pentru tipar înalt și offset se usucă prin filtrare. Ele conțin două soluții de rășini sintetice, un solvent real dar foarte volatil și un diluant. Ca urmare a evaporării solventului real c. gelifiază și se precipită, formînd un strat prin care filtrează diluantul. Uscarea definitivă a stratului precipitat are loc prin oxidopolimerizarea uneia din rășinile sintetice. Cele mai multe c. pentru tipar înalt și offset usucă prin oxidopolimerizarea firnisurilor oleorășinoase în prezența sicativilor. C. pe bază de ceară (pentru hîrtie carbon) se imprimă la cald în stare topită și formează o suprafață uscată prin răcire. C. care conțin solvenți volatili se mai numesc și c. lichide, iar celelalte c. grase.

Fabricarea c. Procesul tehnologic constă din fabricarea firnisurilor, preamestecarea acestora cu pigmenții, dispersarea fină a preamestecului, finisarea și aducerea la tip, ambalarea. Firnisurile sînt uleiuri vegetale sicative polimerizate sau soluții de rășini sintetice în uleiuri vegetale și minerale sau în solvenți organici. Ele se fabrică în dizolvatoare la cald după care se filtrează prin centrifuge sau supracentrifuge. Preamestecarea se face cu ajutorul unor dispozitive de agitare verticale cu paleți, turbină sau braț în formă de Z în aparate deschise sau închise, prevăzute uneori cu manta de încălzire. Dispersarea fină a pigmenților se face prin mașini cu 3- 5 valțuri cilindrice răcite, în mori cu bile sau în mori cu perle sau nisip și constă în umectarea pigmentului cu firnis, îndepărtarea aerului din particula de pigment și realizarea unei dispersii stabile la depozitare.

Compoziția c. poligrafice. În compoziția c. intră substanțe de colorare, solvenți, lianți, aditivi. Culoarea unui imprimat este principala sa caracteristică. Ea se datorește absorbției selective, din spectrul vizibil, al anumitor radiații de către substanțele colorante. Radiațiile neabsorbite care ajung la ochiul omenesc dau senzația de culoare. Ținînd seama de legile cantitative de compunere a culorilor din cele trei culori de bază stabilite de Grassmann, tiparul policrom permite obținerea unui imprimat cuprinzînd puncte într-o extraordinar de mare varietate de nuanțe, prin realizarea a patru imprimări suprapuse cu cele trei culori de bază (alese convențional albastru, roșu și galben) și negru. Pentru ca aditivarea să aibă loc în vederea obținerii nuanțelor intermediare trebuie ca c. respective să aibă o mare transparență și în același timp o mare putere de colorare. Pentru tiparul monocrom, din contră, c. trebuie să aibă o putere mare de acoperire. Substanțele de colorare sînt mai ales pigmenți (în pulbere, în paste apoase, paiete). Cel mai utilizat pigment este negrul de fum de canal sau de furnal, oxidat, cu putere mare de acoperire și de colorare, structură joasă și conținut ridicat în substanțe volatile pentru a putea fi ușor dispersat. Pentru culoarea albă se folosește dioxidul de titan, rutil sau anatas, tratat superficial. Ca pigmenți anorganici se folosesc galbenul de crom, galbenul și roșul de cadmiu și mai ales albastrul de fier. Pigmenții organici sînt cei mai numeroși ca sortiment. Pentru tiparul policrom se folosesc galbenul de clorbenzidină PY 12, albastrul de ftalocianină PB 15, roșu de betanaftol PR 53. Pentru tiparul monocrom se folosesc pigmenți azoici, disazoici, ca de exemplu, pigmenții galbeni derivați de acetoacetanilidă (PY 1, PY 3, PY 12) și pigmenții roșii derivați din betanaftol sau acid betaoxinaftol (PR 1, PR 48, PR 53, PR 57, PR 112), pigmenți de ftalocianină (albaștri și verzi), pigmenți de chinacridonă, de trifenilmetan ca atare sau ca săruri ale acestora cu acid fosfomolibdenic sau fosfowolframic, pigmenți fluorescenți. Se mai folosesc pulberi de bronzuri sau de aluminiu sub formă de paste în solvenți. Ca materiale de umplutură se folosesc alumina coloidală sau carbonatul de calciu precipitat și tratat superficial (pentru albul transparent și albul de amestec). Solvenții folosiți pot fi nevolatili (în c. grase), ca uleiuri vegetale sicative ca atare sau polimerizate (mai ales ulei de in și de tung) sau uleiuri minerale de diferite viscozități și compoziții, motorine. În c. lichide se folosesc alcooli (etilic, propilic, izopropilic, butilic), eterii glicolilor (monoeterii etilici sau butilici ai etilen sau dietilenglicolului), esteri (acetații de etil, butil, lactat de etil), hidrocarburi aromate (toluen, xilen, solvent nafta), hidrocarburi alifatice (pentan, hexan, benzine, white spirit cu conținut mai scăzut sau mai ridicat în aromate, petrol). Lianții pentru c. grase sînt uleiuri vegetale sicative (in, tung, oiticica, ricin deshidratat) mai mult sau mai puțin polimerizate. În vederea reducerii duratei de uscare ele pot fi combinate cu rășini dure ca esteri de colofoniu, modificați sau nu cu rezoli fenolici sau bisfenolici și/sau săruri de Zn, Al, Ca. Se mai folosesc și aducți tip Diels-Alder ai colofoniului cu anhidridă maleică, esterificați cu polioli sau cauciuc natural sau poliizoprenic ciclizat. În c. grase moderne, uleiurile vegetale au mai mult rolul de solvenți și au fost înlocuite cu rășini alchidice (poliesteri ftalici modificați cu cel puțin 50 acizi grași sau monogliceride de uleiuri vegetale sicative sau semisicative). În c. lichide se folosesc derivați de celuloză (mai ales nitroceluloză solubilă în alcool), rășini poliamidice din acizi grași dimerizați, rășini acrilice sau metacrilice, cauciuc natural sau poliizoprenic clorurat, săpunuri de colofoniu, aducți maleici ai colofoniului esterificați, șelac, eteri de celuloză (etil celuloză). Ca aditivi se folosesc sicativi (octoați sau naftenați de Co, Mn, Pb), ceruri (naturale, de polietenă sau polipropenă), antioxidanți, agenți tensioactivi, tixotropizanți etc. În tabelul 1 sînt prezentate compozițiile c. poligrafice.

Tabelul 1

Compoziții tipice de cerneluri poligrafice

Cerneala	Compoziția
pentru rotativă ziare	10—15 părți negru de fum 2—3 părți colorant de indulină 85—67 părți ulei mineral 3—15 părți bitum
pentru offset	15—25 părți pigment organic 12—18 părți rășină alchidică 48—37 părți ulei de in și ulei mineral 25—20 părți rășină dură
pentru tipar flexografic	12—18 părți pigment organic 4—6 părți nitroceluloză 30—35 părți firnis de șelac 4—6 părți plastifiant 50—35 părți solvenți (alcooli și eteri glicoli)
pentru tipar adînc	9—11 părți pigment organic 28—32 părți rășină dură 8—2 părți etilceluloză 62—55 părți solvenți (aromate și esteri

În țara noastră se fabrică toate sortimentele de **c.** poligrafice necesare, astfel : **c.** neagră pentru rotativă ziare (seriile 121, 123, 124 și 125) ; **c.** pentru tipar înalt (seria 211 cu luciu, seria 212 normală, seria 213 cu uscare rapidă, seria 214 pentru suporturi neabsorbante, seria 215 pentru carton, seria 219 pentru tablă) ; **c.** offset cu luciu (311), normale (312), pentru carton (315), pentru suporturi neabsorbante (314), pentru metal (321) ; **c.** tipar adînc pentru mașini rotative (621), pentru tipar în foi (611), pentru ambalaje (723), pentru hîrtie metalizată (750) ; **c.** flexografice pentru celofan (822), pentru polietenă tratată (826) ; lacuri de supratipărire (L 735) ; **c.** serigrafice pentru hîrtie și carton (506), pentru PVC (574), pentru suporturi neabsorbante (502).

Caracteristicile **c.** Caracteristicile principale ale **c.** sînt imprimabilitatea, fixarea-uscarea, viscozitatea și, mai ales, consistența, puterea de acoperire, rezistența la substanțele chimice care pot deteriora imprimatul. Imprimabilitatea se determină cu aparate care depun o cantitate fixă de cerneală pe o anumită suprafață în condiții perfect reproductibile. Pe aceste tipare de probă se determină intensitatea, puterea de acoperire, uscare și tendința de a copia pe un alt suport, rezistența la abraziune etc. Reologia **c.** este importantă, **c.** avînd curgere newtoniană. **C.** pentru tipar adînc au viscozități scăzute de ordinul a 50—100 mPa·s și se transportă ușor din călimară pînă la forma de imprimare și de aici pe suport. **C.** grase au viscozități care variază între 50 Pa·s (pentru rotativă ziare) și 50 000 Pa·s pentru cernelurile offset.

Alte tipuri de cerneluri

C. *serigrafice* se întrebuințează pentru serigrafii în care clișeul este o sită șablon pregătită astfel,încît elementele tipăritoare să fie ochiurile goale ale sitei și la care cerneala consistentă este întinsă pe suprafața sitei cu o racletă de cauciuc.

C. pentru *Decalcomanie* în care desenul este imprimat în tipografie pe hîrtie lăcuită cu un lac care se solvă în apă. Transferul definitiv se face prin contact, hîrtia fiind îndepărtată cu apă. În mod asemănător se face tiparul prin transfer la cald utilizat în industria textilă.

C. *de scris* sînt soluții în apă a unor coloranți organici cu adaosuri de substanțe care să asigure aderența (zahăr, clei de piele, șelac), substanțe tensioactive, biocizi și eventual solvenți miscibili cu apă. Pot fi cerneluri de stilou, tuș de desen obișnuit, tuș de desen pentru stilograf, tuș pentru aparate înregistratoare. Tușul pentru suporturi neabsorbante are la bază o rășină alchidică vinilată dizolvată în white spirit care se pigmentează cu pigmenți organici. **C.** pentru stilouri cu bilă are la bază o rășină poliesterică saturată dizolvată într-un amestec de alcooli și glicoli, iar cerneala pentru stilouri cu vîrf de pîslă are la bază coloranți mai ales fluorescenți dizolvați într-un amestec de apă și solvenți grei miscibili cu apa.

Bibl. : Bowles, R. F., *Printing Ink Manual*, Ed. W. Heffer, Cambridge, 1963 ; Apps, E. A., *Manufacture and testing of Printing inks*. Ed. Leonard Hill, London, 1966.

CERURI, grup de produse organice, cu structură și compoziție complexă, de proveniență naturală sau sintetică, constituite din amestecuri de substanțe cu masă moleculară mare, în principal esteri ai acizilor și alcoolilor alifatici superiori (**c.** naturale) și produse cu caracter polimeric, cu sau fără grefări de grupe funcționale (**c.** sintetice), caracterizate prin proprietăți fizico-mecanice comune : luciu specific, duritate, structură casantă, deformabilitate plastică, topire fără descompunere, lipsă de filabilitate, variație caracteristică a viscozității și solubilității în funcție de temperatură, emulsionabilitate și capacitate de retenție a solvenților organici.

Istoric. Denumirea de *ceară* se referea inițial la ceara de albine— prima cunoscută — utilizată de egipteni încă în mil. IV — III î.e.n. în procedeele de mumificare și în arta gravurii. Mai tîrziu, denumirea de ceară a căpătat un sens mai larg, prin includerea în sfera noțiunii a **c.** vegetale, care prezentau caracteristici similare cerii de albine. În prezent, denumirea de **c.** reprezintă mai mult un termen comercial, desemnînd un grup de produse definit în primul rînd prin proprietăți fizico-mecanice și aplicative comune, indiferent de compoziția chimică sau structura substanțelor identificate.

Clasificare. După proveniența lor, **c.** se clasifică în **c.** naturale și **c.** sintetice. **C.** naturale cuprind **c.** animale, vegetale și minerale. **C.** naturale se împart la rîndul lor în **c.** fosile, formate în diverse perioade geologice, și **c.** recente, care se formează și în prezent, prin metabolismul unor specii vegetale sau animale contemporane. **C.** sintetice cuprind produse realizate prin prelucrarea unor materii prime petrochimice sau carbochimice sau prin modificarea **c.** naturale, incluzîndu-se aici **c.** polietilenice, **c.** polioxietilenglicolice, **c.** modificate (derivați de ceară montana), **c.** hidrocarbonate, hidrocarburi halogenate, **c.** esterice, **c.** amidice și **c.** imidice. O altă clasificare a **c.** are la bază criteriul prezenței sau absenței grupelor funcționale. **C.** cu grupări funcționale sînt **c.** vegetale și animale, o parte din **c.** minerale fosile și **c.** modificate chimic. **C.** fără grupări funcționale cuprind : ozocherita, hidrocarburile solide obținute din țiței și gudroane de cărbuni, parafinele sintetice și **c.** polietilenice.

Structura și compoziția **c.** **C.** naturale sînt amestecuri de esteri ai acizilor alifatici monocarboxilici, $C_{18}—C_{31}$, cu alcooli monohidroxilici cu lanț hidrocarbonat similar, conținînd și mici cantități de acizi și alcooli liberi. În unele **c.** naturale se găsesc hidroxiacizi și acizi dicarboxilici, esteri ai acestora cu alcooli polihidroxilici, precum și cantități reduse de acizi monohidroxilici nesaturați $C_{12}—C_{16}$, esterii acestora, steroli și esteri ai sterolilor, lactone, hidrocarburi superioare și rășini. În tabelul 1 se prezintă principalii acizi monocarboxilici saturați, cu catenă normală, și izomerii lor, conținuți în **c.** naturale (acizi grași $C_{12}—C_{24}$ și acizi cerоși $> C_{24}$). Acizii nesaturați cei mai răspîndiți în **c.** naturale sînt : acidul linolic (9,12-octadecadienoic), acidul linolenic (9,12, 15-octadecatrienoic) și acidul elaeostearic (9, 11, 13-octadecatrienoic), izomer al acidului linolenic. Hidroxiacizii (mono-, di- și trihidroxi) mai frecvent întîlniți sînt acizii hidroxistearici, cu grupa hidroxil într-una din pozițiile 8, 9, 11, 12, 13, 14, 16 și 17. În tabelul 2 se prezintă principalii alcooli monohidroxilici saturați cu catenă normală și izomerii lor, conținuți în **c.** naturale (alcooli grași $C_{12} — C_{24}$ și alcooli cerоși $> C_{24}$).

Tabelul 1

Principalii acizi monocarboxilici saturați liniari și izomerii lor conținuți în ceruri naturale

Formula	*n*-Acid	p.t., °C	Izomeri	p.t., °C.
$C_{12}H_{24}O_2$	*n*-dodecanoic (lauric)	43, 7	10-metilhendecanoic (izolauric)	41, 2
$C_{14}H_{28}O_2$	*n*-tetradecanoic (miristic)	53, 7	2-metiltridecanoic 12-metiltridecanoic (izomiristic)	27, 0 53, 3
$C_{16}H_{32}O_2$	*n*-hexadecanoic (palmitic)	62, 8	2-metilpentadecanoic 5-metilpentadecanoic 14-metilpentadecanoic (izopalmitic)	48, 0 52, 9 62, 1
$C_{18}H_{36}O_2$	*n*-octadecanoic (stearic)	69, 6	2-metilheptadecanoic 14-metilheptadecanoic 15-metilheptadecanoic (anteizostearic) 16-metilheptadecanoic (izostearic)	51, 2 42, 9 43, 6 67, 8
$C_{20}H_{40}O_2$	*n*-eicosanoic (arahic)	75, 3	2-metilnonadecanoic 3-metilnonadecanoic 18-metilnonadecanoic (izoarahic)	57, 0 48, 0 75, 3
$C_{22}H_{44}O_2$	*n*-docosanoic (behenic)	80, 0	2-metilheneicosanoic 20-metilheneicosanoic (izobehenic)	63 76, 5
$C_{24}H_{48}O_2$	*n*-tetracosanoic (lignoceric)	85, 5	2-metiltricosanoic (carnaubic) 20-metiltricosanoic 22-metiltricosanoic (izolignoceric)	73, 0 79, 4 83, 2
$C_{26}H_{52}O_2$ $C_{28}H_{56}O_2$	*n*-hexacosanoic (cerotic)	88, 5	5-metilpentacosanoic 10-metilpentacosanoic 21-metilpentacosanoic 24-metilpentacosanoic (izocerotic)	52, 0 54, 6 56, 6 86, 6
$C_{30}H_{60}O_2$	*n*-octacosanoic (montanic)	90, 5	26-metilheptacosanoic (izomontanic)	89, 5
$C_{32}H_{64}O_2$	*n*-triacontanoic (melisic)	93, 7	28-metilnonacosanoic (izomelisic)	90, 8
$C_{34}H_{68}O_2$	*n*-dotriacontanoic (laceroic)	95, 8	30-metilhentriacontanoic (izolaceroic)	92, 9
	n-tetratriacontanoic (gedic)	97	32-metiltritriacontanoic (izogedic)	94, 8

Proprietăți fizico-mecanice ale c. Starea de ceară este caracterizată prin tendința de asociere și cristalizare a componentelor care o formează. Topiturile de c. sînt considerate soluții saturate, care prezintă la răcire o tendință de cristalizare, cu apariția unor cristale mixte și eutectice. Asocierea componentelor c. este provocată de forțe van der Waals, iar în cazul c. cu grupe funcționale (carboxil, hidroxil, amidă, ester) intervin și asocieri prin legături de hidrogen. C. posedă o structură cristalină, evidențiată de cele mai multe ori numai cu ajutorul diagramelor de radiații X. Microscopia optică sau electronică a c. relevă existența unor formațiuni asemănătoare cristalelor, denumite pseudocristale, întrucît nu respectă legile cristalografiei (simetrie, constanța unghiurilor de înclinare). Structura internă a c. este determinată de lungimea catenelor componentelor, tendința de cristalizare scăzînd odată cu creșterea numărului de atomi de carbon. Astfel, parafinele C_{24} trec din starea topită într-o stare solidă macrocristalină, parafinele de sinteză C_{70} devin microcristaline, iar la c. polietilenice > C_{200} cristalinitatea scade rapid, unele părți din catenă formînd cristale lichide, altele solidificîndu-se în

Tabelul 2

Principalii alcooli monohidroxilici liniari saturaţi şi izomerii lor conţinuţi în ceruri naturale

Formula	*n*-Alcool	p.t., °C	Izomeri	p.t., °C
$C_{10}H_{22}O$	*n*-decanol (caprilic)	6,9		
$C_{12}H_{26}O$	*n*-dodecanol (lauric)	23,8		
$C_{14}H_{30}O$	*n*-tetradecanol (miristic)	37,7		
$C_{16}H_{34}O$	*n*-hexadecanol (cetilic)	48,9		
$C_{18}H_{38}O$	*n*-octadecanol (stearic)	58,8	16-metilheptadecanol (izostearic)	40,1
$C_{20}H_{42}O$	*n*-eicosanol (arahic)	65,9	18-metilnonadecanol (izoarahic)	50,3
$C_{22}H_{46}O$	*n*-docosanol (behenilic)	70,6	20-metilheneicosanol (izobehenilic)	57,1
$C_{24}H_{50}O$	*n*-tetracosanol (lignocerilic)	76,1	22-metiltricosanol (izolignocerilic)	62,4
$C_{26}H_{54}O$	*n*-hexacosanol (cerilic)	80,5	24-metilpentacosanol (izocerilic)	67,2
$C_{28}H_{58}O$	*n*-octacosanol (montanilic)	84,5	26-metilheptacosanol (izomontanilic)	72
$C_{30}H_{62}O$	*n*-triacontanol (miricilic)	86,8	28-metilnonacosanol (izomiricilic)	78
$C_{32}H_{66}O$	*n*-dotriacontanol (lacerilic)	89,1	30-metilhentriacontanol (izolacerilic)	81
$C_{34}H_{70}O$	*n*-tetratriacontanol (gedilic)	93,5	31-metiltritriacontanol (sorbilic)	78
$C_{36}H_{74}O$	*n*-hexatriacontanol	94,5		
$C_{44}H_{90}O$	*n*-tetratetracontanol (tacachibilic)	99		

sisteme amorfe, apropiindu-se astfel de starea materialelor plastice. C. nu au un punct de topire bine definit ci numai un interval de topire, asociat cu alte două valori caracteristice de temperatură : punctul de înmuiere şi punctul de picurare. La încălzire, c. trec printr-o succesiune de stări, devenind mai întîi moi şi plastice, după care apare o stare asemănătoare aluatului, iar peste punctul de picurare apare o curgere vîscoasă. Comportarea fizico-mecanică a c. în funcţie de variaţia temperaturii, influenţează şi o serie de proprietăţi de utilizare (elasticitatea, plasticitatea şi alungirea). Formarea luciului specific prin frecarea suprafeţelor acoperite cu pelicule de c. are la bază lichefierea tixotropă a straturilor superficiale ale peliculelor, sub acţiunea forţei de frecare. La încetarea presiunii de lustruire, ceara lichidă se solidifică, formînd o suprafaţă lucioasă, cu o structură de fibre plane. Proprietăţile fizice ale c. sînt determinate de lungimea catenelor componenţilor, de raportul între constituenţi şi de prezenţa sau absenţa grupelor funcţionale. În general, odată cu creşterea greutăţilor moleculare medii, intervalele de topire se situează la valori mai ridicate ale temperaturii. C. cu molecule ramificate au puncte de picurare mai scăzute decît cele cu catene normale. Solubilitatea în solvenţi organici, la rece, descreşte odată cu creşterea lungimii catenelor, iar duritatea se măreşte pe măsura creşterii numărului de atomi de carbon. Toate c. sînt rău conducătoare de electricitate. Caracterizarea c. se face prin metode fizico-chimice, determinîndu-se culoarea, densitatea, solubilitatea, indicele de refracţie, intervalul de topire, viscozitatea în topitură, penetraţia, indicii de aciditate, saponificare, acetil şi iod, conţinutul de cenuşă, nesaponificabile şi ulei şi caracteristicile dielectrice (constanta dielectrică, rezistivitatea volumică şi conductivitatea).

Principalele grupe de c.

C. *animale*

Ceara de albine, secretată de glandele specializate aflate în abdomenul albinelor lucrătoare din specia *Apis melifica*, este cea mai veche ceară cunoscută. Produsul brut are o culoare variabilă, de la galben la brun, în funcţie de varietatea de albine şi de natura hranei. După rafinare şi decolorare cu peroxizi sau sub influenţa luminii solare se obţine ceara albită, de culoare alb-gălbuie. Este solubilă în eter etilic, cloroform, tetraclorură de carbon şi benzen, greu solubilă în alcool etilic la rece, parţial solubilă în alcool la fierbere. Ceara de albine este un amestec de esteri ai acizilor monocarboxilici C_{16}—C_{32} cu alcooli monohidroxilici C_{26}—C_{32}, hidroxiesteri, di- şi triesteri, acizi şi alcooli liberi, hidrocarburi, produse colorate (flavone) şi impurităţi minerale. Conţine 23% palmitat de miricil, $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$, 12% hipogeat de miricil, $C_{15}H_{29}COOC_{30}H_{61}$, 12% cerotat de miricil, $C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$, 2% palmitat de laceril, $C_{15}H_{31}COOC_{32}H_{65}$, 8—9% hidroxipalmitat de ceril, $C_{15}H_{30}(OH)COOC_{26}H_{53}$, 13—14,5% esteri acizi, diesteri, triesteri şi hidroxitriesteri, 13,5—14,5% acizi liberi (hipogeic, lignoceric, cerotic, montanic), 1—1,3% alcooli liberi C_{24}—C_{30}, 10,5—13,5% hidrocarburi saturate (nonacosan, $C_{29}H_{60}$ şi hentriacontan, $C_{31}H_{64}$) şi nesaturate (melenă, $C_{30}H_{60}$), 1% esteri ai colesterolului (izovalerat de

colesteril), 0,9% flavone și lactone (ω-miristolactonă) și 1—2% umiditate și impurități minerale.

Ceara chinezească de insecte este produsă de insecta *Coccus ceriferus* și depusă pe ramurile și tulpina frasinului chinezesc (*Fraxinus chinensis*), de pe care se recoltează. Se prezintă ca o masă dură, de culoare alb-gălbuie, greu solubilă în alcool și eter, ușor solubilă în benzen. Conține 93—95% esteri ai acizilor monocarboxilici C_{21}—C_{32} cu alcooli monohidroxilici C_{26}—C_{36} (în special carbocerotat de carboceril, $C_{26}H_{53}COOC_{27}H_{65}$ și cerotat de ceril, $C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$), 0,5—1% acizi ceroși liberi (cerotic, melisic), 0,5—1% alcooli ceroși (miricilic), 1—1,5% rășini și 2—3% hidrocarburi (predominant heptacosan). *Ceara shellac* este o ceară extrasă din produsul natural shellac, secretat de insecta *Tachardia lacca* și depus pe ramurile arborelui de lac indian (*Croton lacciferus*). Se prezintă ca o masă solidă, brună, cu miros caracteristic de shellac, solubilă în alcool, eter, benzen și solvenți petrolieri. Conține 80—82% esteri ai acizilor ceroși cu alcooli monohidroxilici C_{26}—C_{32} (lignocerat de ceril, $C_{23}H_{47}COOC_{26}H_{53}$, laceroat de laceril, $C_{31}H_{63}COOC_{32}H_{65}$), 10—14% acizi ceroși liberi (cerotic, laceroic), 0,5—1% alcooli liberi (neocerilic, lacerilic), 2—6% hidrocarburi (pentacosan, heptacosan și hentriacontan) și 2—4% rășini.

Ceara spermaceti este produsul solid separat din uleiul de caşalot, extras din cavitățile capului mamiferului marin *Physeter macrocephalus*. Se prezintă sub forma unei mase albe, fără miros, insolubilă în alcool etilic, la rece, solubilă în alcool la fierbere, în cloroform și solvenți clorurați. Ceara spermaceti (denumită și Walrat) conține 90—93% palmitat de cetil, 1—1,5% stearat de cetil, 2—3% palmitat de colesteril, 1% miristat de miristil și esteri ai acizilor oleic și palmitoleic, 0,1—0,4% acizi monocarboxilici C_{12}—C_{16}, 1—1,5% alcooli liberi (alcooli monohidroxilici C_{12}—C_{18} și colesterol). În uleiul de caşalot, ceara spermaceti este amestecată întotdeauna cu uleiul spermaceti, o ceară lichidă, constituită în principal din esteri ai acizilor C_{12}—C_{18}, saturați și nesaturați, cu alcool oleic și alcool cetilic, trigliceride ale acizilor oleic și stearic și colesterol.

Ceara de lînă este produsul obținut prin extracția cu solvenți sau prin spălare cu substanțe tensioactive a amestecului complex de ceruri, grăsimi și substanțe minerale (usuc, suint) existent pe lîna oilor. Produsul extras și purificat, denumit curent *lanolină*, reprezintă un amestec de esteri superiori, acizi și alcooli liberi, împreună cu mici cantități de estolide, lactone și hidrocarburi.

Natura exactă a esterilor nu a fost încă total elucidată. Pînă în prezent au fost separați și identificați 138 acizi saturați și 42 acizi nesaturați, grupați în mai multe serii omoloage: acizi C_{10}—C_{32} din seria *normală*, $CH_3-(CH_2)_n-COOH$, acizi C_{10}—C_{32} din seria *izo-*, $CH_3-CH(CH_3)-(CH_2)_n-COOH$, acizi din seria C_9—C_{31} *anteizo-*, $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_n-COOH$, α-hidroxiacizi C_{14}—C_{24}, în seria normală, $CH_3-(CH_2)_n-CH(OH)-COOH$, în seriile izo- și anteizo-, precum și ω-hidroxiacizi C_{26}—C_{34} în seria normală, C_{20}—C_{32} în seria *izo-* și C_{27}—C_{33} în seria *anteizo-*. Din clasa alcoolilor s-au identificat 98 de componente, între care alcooli monohidroxilici C_{18}—C_{26} în seria normală, alcooli cu catene ramificate (C_{20}—C_{26} *izo-* și C_{17}—C_{27} *anteizo-*), alcooli nesaturați C_{10}—C_{12}, dioli C_{16}—C_{24}, steroli (colesterol, $C_{27}H_{46}O$, cetocolesteroli, cerebrosterol) și alcooli triterpenici (lanosterol, $C_{30}H_{50}O$ și agnosterol, $C_{30}H_{48}O$). Lanolina comercială conține 32,5—33% esteri ai colesterolului și ai alcoolilor triterpenici cu acizi carboxilici din seria *anteizo-* și cu hidroxiacizi, 48—49% esteri ai alcoolilor alifatici saturați și nesaturați cu acizi carboxilici și hidroxiacizi, 3—3,5% acizi C_{16}—C_{26} liberi, 6—6,5% lactone ale hidroxiacizilor (δ-lactona acidului δ-hidroxiarahic, $C_{19}H_{38}(OH)-COOH$), 5,3—7% alcooli triterpenici și steroli liberi, 1—2% hidrocarburi și 0,5—1% impurități minerale. Lanolina, derivații săi hidrogenați, etoxilați și acetilați, precum și acizii și alcoolii de lanolină obținuți prin saponificare-extracție, reprezintă materii prime mult utilizate în ind. cosmetică și farmaceutică. (V. și *Lanolină*). În tabelul 3 sînt prezentate caracteristicile fizico-chimice ale principalelor c. naturale.

Tabelul 3

Caracteristicile fizico-chimice ale principalelor ceruri naturale

Tip de ceară	Interval de topire °C	Greutate specifică g/cm³ (15°C)	Indice de refracție n_D^{60}	Indice de aciditate mg KOH / g	Indice de saponificare mg KOH / g	Indice de iod g I_2 / 100g	Indice de acetil mg KOH / g	Nesaponificabile %	Cenușă, %	Penetrație (25°C) mm · 10 / 100 g / 5 s	Constanta dielectrică (25°C) K*	Rezistivitate de volum ohm · m · 10^{11}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ceruri animale												
Albine	62—70	0,960	1,4480	17—21	86—96	8—16	15	—	0,006	12	2,87	5—12
China	80—84	0,951	1,4490	0,2—1,3	70—90	1,4—2	—	46—49	—	—	2,96	1—2
Shellac	74—80	0,975	—	12,5—20	100—126	2—6	—	—	0,08	4—6,5	3,62	—
Spermaceti	42—48	0,925	1,4400	0,5	121—135	2,6—4	2,6	51—54	—	13—16	3,62	3—4
Lînă	31—42	—	1,4650	5,5—22	82—130	15—47	—	40—46	0,07	—	—	—
Ceruri vegetale												
Carnauba	80—87	1,000	1,4630	2—8	73—86	8—13	55	—	—	1,2—3,6	2,74	60—180
Ouricuri	82—83	1,068	—	16—22	78—92	6,3—8	130	26—31	2,65	—	—	—
Candellila	67—79	0,984	—	13—19	56—63	13—25	—	42—59	0,35	—	2,58	—
Trestie de zahăr	79—81	0,983	1,4462	23—28	65—77	16—17	25	—	0,004	1—2	—	—

Tabelul 3 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ceruri minerale												
Cerezină	64—77	0,787	—	0	0	0	—	—	—	18—23	2,20	290
Montana												
— brută	76—92	1,010	1,4670	25	58	16	—	—	—	—	2,65	290
— distilată	72—77	—	—	73—85	75—89	10—16	—	—	—	—	—	—
— rafinată	77—84	—	—	15—20	70—80	—	—	—	—	—	—	—
Ozocherită	58—100	0,798	—	0	0	0	—	—	—	13—14	2,40	30—40

C. *vegetale*

Ceara carnauba face parte din categoria **c.** de palmier și reprezintă cea mai importantă ceară vegetală, datorită proprietăților fizico-mecanice și a compatibilității cu alte tipuri de **c.** Se obține din frunzele palmierului carnauba (*Copernicia cerifera*, fam. *Palmaceae*), răspîndit în regiunile aride din Brazilia, Paraguay și nordul Argentinei. Culoarea produsului variază de la galben-verzui la alb, după vîrsta frunzelor de pe care se recoltează. Are o solubilitate scăzută în solvenți organici, la rece, devenind ușor solubilă la cald. Reprezintă un amestec de esteri ai acizilor monocarboxilici $C_{18}—C_{32}$ cu alcooli superiori $C_{24}—C_{34}$ (predominant fiind dotriacontanolul, $C_{32}H_{65}OH$), dioli $C_{22}—C_{28}$, lactone, hidrocarburi și rășini. Specific cerii carnauba este conținutul mare de hidroxiesteri derivați de la ω-hidroxiacizi $C_{18}—C_{30}$, cu grupe hidroxi în pozițiile 18, 20, 22, 24, 26, 28 și 30. Ceara carnauba conține 38—40% esteri ai ω-hidroxiacizilor saturați (ω-hidroxicerotat de ceril, $HO—C_{25}H_{50}COOC_{26}H_{53}$, ω-hidroximelisat de miricil, $HO—C_{29}H_{58}COOC_{30}H_{61}$), 14—16% esteri ai ω-hidroxiacizilor nesaturați, 29—33% esteri și diesteri ai acizilor cu catenă normală $C_{18}—C_{32}$, 3—3,5% acizi ceroși liberi (carnaubic, $C_{24}H_{49}COOH$ și cerotic), 2—3% lactone (ω-l-lactona acidului ω-hidroximedulic, $HO—C_{20}H_{40}—COOH$), 2—3% alcooli dihidroxilici $C_{22}—C_{28}$, 4—6% rășini, 1,5—3% hidrocarburi $C_{27}—C_{31}$, 0,5—1% apă și impurități minerale.

Tot în categoria **c.** de palmier sînt incluse: ceara ouricuri (*Attalea excelsa*), ceara caranday (*Copernicia australis*), ceara raffia (*Raphia ruffia*), ceara de palmier columbian (*Ceroxylon andicola*).

Ceara candellila se obține de pe tulpinile și frunzele unui arbust (*Euphorbia ceriphera*) răspîndit în regiunile secetoase din Mexic și Texas. Este un produs de culoare galben-brună, dur și casant, greu solubil, la rece, în eter, alcool și acetonă, ușor solubil la cald. Conține 50—51% hidrocarburi saturate $C_{29}—C_{33}$ (predominant hentriacontan, $C_{31}H_{64}$), 28—29% esteri ai acizilor monocarboxilici $C_{28}—C_{34}$ cu alcooli superiori $C_{30}—C_{34}$ și steroli, 7—8% alcooli liberi și sitosterol ($C_{27}H_{49}OH$), 7—9% acizi liberi, 5—6% rășini, 0,5—1% substanțe volatile și 0,7% impurități minerale.

Ceara din trestie de zahăr se extrage de pe tulpina trestiei de zahăr (*Saccharum officinarum*), pe care se află depusă, sub forma unei pelicule dure, de culoare albă pînă la galben închis. Ceara rafinată, de culoare brună, este greu solubilă în alcool și eter, la rece, solubilă în alcool, benzen și acetat de etil, la cald. Se caracterizează printr-un conținut ridicat de esteri ai sterolilor. Conține 37—38% palmitat de stigmasterol, 13% esteri și diesteri ai acidului dihidroxipalmitic cu fitosteroli, 29—30% esteri ai acizilor $C_{16}—C_{30}$ cu alcooli monohidroxilici $C_{26}—C_{32}$, 14% acizi grași și acizi ceroși liberi (hipogeic, palmitic, melisic), 6—7% fitosteroli liberi, 3—5% hidrocarburi $C_{31}—C_{35}$.

Grupa **c.** vegetale cuprinde multe varietăți de **c.** din frunze și tulpini: ceara retama (*Bulnesia retama*), ceara de bumbac (*Gossypium herbaceum*), ceara de cînepă (*Cannabis sativa*), ceara din frunzele de ceai (*Camellia sinensis*), **c.** din fructe și semințe: ceara din semințe de in (*Linum usitatissimum*), ceara din semințe de soia (*Glycine soja*), **c.** din rădăcini și rizomi, **c.** din flori.

C. *minerale*

Ceara montana este o ceară naturală fosilă, conținută în cărbunele brun și în lignit, din care se separă prin extracție cu amestecuri de solvenți polari-nepolari. Este solubilă în benzen, cloroform, tetraclorură de carbon, benzină, și insolubilă în eter. Ceara montana reprezintă un amestec de esteri ai acizilor monocarboxilici $C_{24}—C_{30}$ cu alcooli monohidroxilici $C_{24}—C_{31}$, acizi și alcooli liberi, rășini și compuși cu sulf. Conține 53% esteri (în special esteri ai triacontanolului cu acizi ceroși C_{28} și C_{30}), 17% acizi ceroși cu număr impar de atomi de carbon $C_{23}—C_{31}$, 1—2% alcooli $C_{24}—C_{26}$, 3—6% cetone (cerotonă, $C_{25}H_{51}—CO—C_{25}H_{51}$ și montanonă, $C_{27}H_{55}—CO—C_{27}H_{55}$), 20—23% rășini $C_{20}—C_{42}$, 2—3% produse asfaltice.

Ozocherita este ceara principală din grupa **c.** de pămînt, zăcămintele cele mai importante fiind localizate în regiunile din nordul lanțului carpatic, în R. P. Polonă și U.R.S.S. Produsul brut, de culoare brun-închis, cu un conținut variabil de rășini, se rafinează și se obține o ceară de culoare galbenă, care, amestecată cu parafine din petrol sau ca atare, se comercializează sub denumirea de *cerezină*. Ozocherita are o structură microcristalină, cristalele fiind de formă aciculară (monoclinice) sau plată (triclinice). Este solubilă în eter de petrol, xilen, toluen și cloroform și greu solubilă în alcooli inferiori și acetonă. Conține hidrocarburi superioare saturate $C_{37}H_{76}—C_{53}H_{108}$, cu catene normale, ramificate sau cu cicluri mari polimetilenice.

C. *petroliere*

Ceara parafinică (parafina) se obține din păcuri parafinoase, prin distilare atmosferică și în vid. Fracția parafinică distilată se separă de ulei prin cristalizare și filtrare, urmate de prelucrarea gaciului parafinos (care conține 50—60% ceară parafinică) prin licuație sau solventare-filtrare și rafinare, prin tratare acidă, alcalină și decolorare cu pămînturi absorbante. Deparafinarea uleiurilor, în vederea scăderii punctului de congelare, se realizează prin solventare, răcire-cristalizare și filtrare, sau prin procedee de aductare cu uree și separare pe site moleculare. Parafina (ceara parafinică) are o structură macrocristalină și conține *n*-alcani $C_{40}H_{42}—C_{32}H_{36}$ (p.t. 47,3...65,9°C), împreună cu mici cantități (1—7%) de izoalcani.

În procesele de prelucrare a petrolului, după distilarea fracției parafinice, se distilă încă o fracțiune cu viscozitate ridicată, din care se separă, prin filtrare-recristalizare, o ceară microcristalină denumită *petrolatum*. Ceara petrolatum conține peste 85% hidrocarburi parafinice $C_{34}H_{70}—C_{53}H_{88}$ (p.t. 71,0—83,8°C), alături de hidrocarburi olefinice $> C_{16}$. Alte **c.** petroliere microcristaline (tip *cerezină*) se obțin ca subproduse la deparafinarea uleiurilor și din depunerile din rezervoarele și conductele pe care circulă petrolul brut. **C.** microcristaline se purifică prin extracție selectivă, rafinare acidă și decolorare. **C.** petroliere macro- și microcristaline sînt greu solubile în solvenți polari și solubile în solvenți nepolari, în special, la temperaturi peste 40···60°C.

C. *sintetice*

C. *polietilenice*. Polietenele cu mase moleculare 2 000—5 000, obținute în procedeele de polimerizare a etenei la presiune medie (100—150 atm) și la presiune înaltă (1 500—2 000 atm), sînt produse asemănătoare c. parafinice. Caracteristicile lor fizico-mecanice sînt influențate atît de masele moleculare, cît și de conținutul de molecule ramificate, care modifică viscozitatea și cristalinitatea. C. polietilenice sînt produse de culoare albă sau translucide, dure, insolubile în solvenți polari și greu solubile în terebentină, toluen și xilen. Intervalul de topire variază între 97 și 106°C, în funcție de masa moleculară. În categoria c. polietilenice sînt cuprinși și copolimeri ai etenei cu alcooli alilici sau cu alte olefine (izobutenă, 2-pentenă, stiren).

C. *polioxietilenice* includ polietilenglicolii cu formula generală $HO-CH_2-(CH_2O-CH_2)_n-CH_2OH$, avînd mase moleculare 1 000—8 000. Spre deosebire de celelalte c. naturale sau sintetice, c. polioxietilenice sînt solubile în apă (pînă la concentrații de 50—70%, la 20°C) și în solvenți polari, avînd o solubilitate redusă în solvenți nepolari. Intervalele de topire cresc cu creșterea maselor moleculare și sînt cuprinse între 37 și 67°C.

C. *halogenate* cuprind în special parafine clorurate (cloroparafine), obținute prin clorurarea directă a parafinelor, la temperaturi de 80...120°C. Proprietățile fizico-mecanice depind atît de tipul parafinei utilizate, cît și de gradul de clorurare. Cele mai întrebuințate industrial sînt parafinele clorurate cu un conținut de 37—40% Cl și 70% Cl, datorită caracteristicilor lor dielectrice și capacității lor de ignifugare.

C. *modificate* sînt derivați ai c. naturale (în special ai cerii montana). C. modificate esterice se obțin prin esterificarea acizilor cerоși existenți în ceara montana sau a produselor rezultate în urma pirolizei acesteia în condiții blinde. C. modificate acide se pot obține prin oxidarea cerii montana, în vederea măririi conținutului de acizi carboxilici. C. parțial saponificate se obțin din ceara montana sub forma unor amestecuri complexe de esteri, săruri de Ca și Zn ale acizilor montanici, acizi liberi, ceară nemodificată, hidrocarburi.

C. *esterice sintetice* includ esteri ai acizilor monocarboxilici $C_{16}-C_{24}$ și ai hidroxiacizilor (acidul 12-hidroxistearic) cu alcooli monohidroxilici $C_{12}-C_{18}$ sau cu polialcooli. Majoritatea c. esterice sînt derivați ai acidului 12-hidroxistearic (obținut prin hidrogenarea și scindarea uleiului de ricin) cu acid stearic, alcooli $C_{16}-C_{18}$ sau polioli (etilen-, propilen-, polietilen- și polipropilenglicoli).

C. *amidice și imidice* cuprind amidele, imidele și anilidele acizilor nonocarboxilici $C_{18}-C_{22}$, bisamidele (metilen- și etilenbisamide) și amestecurile lor. Amidele și bisamidele se obțin prin reacția acizilor monocarboxilici cu amoniac, la 200...220°C, și respectiv prin condensarea amidelor cu formaldehidă, în cataliză acidă, la temperaturi de 130...170°C. Imidele propriu-zise se obțin prin reacția anhidridei ftalice cu amine primare $C_{12}-C_{18}$, la 165°C. Alte c. cu caracter imidic rezultă din condensarea trimoleculară între amide superioare, formaldehidă și amine secundare (dimetil- și dietilamină). C. amidice au puncte de topire ridicate (amidele 84...109°C, bisamidele 145...147°C). Sînt greu solubile în solvenți polari și nepolari, solubilitatea îmbunătățindu-se odată cu creșterea temperaturii. Ftalimidele au puncte de topire mai scăzute (65...96°C) și hidrolizează ușor în medii alcaline.

Tabelul 4

Caracteristici fizico-chimice ale unor ceruri sintetice

Tip de ceară	Interval de topire °C	Punct de picurare °C	Culoare	Indice de aciditate mg KOH / g	Indice de saponificare mg KOH / g	Indice de iod g I^2 / 100 g	Indice de oxidril mg KOH / g
Ceruri modificate pe bază de ceara montana							
Ceruri acide	73—77	78—83	galben	135—155	155—175	—	—
	75—80	80—85	galben	120—140	140—160	—	—
Ceruri esterice	70—74	76—81	galben	15—20	140—160	—	—
	68—73	75—80	galben	8—12	85—105	—	—
	74—79	81—96	maron	25—40	70—95	—	—
	83—89	—	galben	85—95	120—145	—	—
Ceruri esterice parțial saponificate (Ca, Zn)	74—79	100—105	galben	10—15	100—115	—	—
	75—80	98—103	galben	10—13	90—110	—	—
Ceruri esterice							
12-hidroxistearat de metil	48	—	alb	4	175—180	—	175—178
12-hidroxistearat de octadecil	71—72	—	galben	4—5	105—110	3—5	98—100
di-12-hidroxistearat de etilenglicol	—	—	galben	max. 10	178—180	5—7	170—175
12-hidroxistearat de glicerină (ricinit)	82—85	—	alb	2	175—181	4—5	155
Monoricinoleat de propilenglicol	—20	—	galben	2	155—160	70—75	300—310

C. *hidrocarbonate sintetice* rezultă ca subproduse în procesele de obținere a enzimelor sintetice (Fischer-Tropsch) din gaz de sinteză ($CO + H_2$), la temperaturi de 200...300°C și presiuni de 200—300 atm, în prezența unui catalizator de metal (Ni, Co, Fe)-carbonil. Ceara parafinică separată prin distilare, asemănătoare celei petroliere, conține în principal *n*-alcani $C_{17}H_{36}-C_{40}H_{82}$. Se pot obține parafine de sinteză cu mase moleculare de 310—2 000, conținînd *n*-alcani $C_{21}-C_{130}$. C. parafinice sintetice cele mai utilizate au mase moleculare 570—750, interval de topire 90...95°C, sînt solubile în acetat de etil, eter de petrol, benzen, cloroform și insolubile în alcool metilic, etilic și acetonă.

Utilizări. Selecționarea c. pentru diverse domenii de utilizare se face în funcție de condițiile impuse produsului finit: duritate, luciu, casanță, temperatură de lucru, proprietăți dielectrice, rezistență la apă și grăsimi etc. În general, pentru obținerea efectelor dorite, se utilizează amestecuri de c.

Bunuri de consum. Luminările, utilizate și confecționate în antichitate din fir de in acoperit cu ceară de albine, au reprezentat, pînă la jumătatea sec. XIX, principala sursă de iluminat. În Evul Mediu, luminările obișnuite pentru

iluminat se confecționau din amestecuri de parafină, seu și spermaceti, iar cele pentru cult, din ceară de albine și parafină. Lumînările ornamentale actuale sînt fabricate din amestec de c. (parafină, cerezină, spermaceti, montana, ceară de albine) și acizi grași (stearic, hidroxistearic), cu adausuri de coloranți oleosolubili. Puterea de iluminare a unei lumînări crește cu creșterea conținutului de carbon al c. utilizate (la cantități echivalente, parafina produce de 1,5 ori mai multă lumină decît acidul stearic). Receptura unei lumînări obișnuite cuprinde 60% parafină, 35% acid stearic, 5% ceară de albine. *Produse pentru întreținerea și curățirea pardoselilor* de lemn, linoleum, materiale plastice. Pardoselile din lemn (în special parchet) se acoperă, pentru protecție și lustruire, cu produse pe bază de c., comercializate sub formă de : paste cu un conținut de 30—35% amestec de c. (ceară de albine, montana, parafină, cerezină) și 65—70% solvenți, uleiuri minerale și ulei de terebentină : produse lichide care conțin 8—15% amestecuri de c. și solvenți ; emulsii, cu un conținut de 6—7% amestec de c. (parafină, ceară de albine, carnauba, candellila), 2—3% săpun de trietanolamină, 3—4% borat de sodiu, 8—9% shellac, 82—85% apă. Emulsiile se utilizează în special pentru curățirea și lustruirea pardoselilor de cauciuc sau mase plastice, nerezistente la solvenți. *Produsele pentru întreținerea și lustruirea mobilierului din lemn* sînt asemănătoare cu cele pentru pardoseli, cu excepția unui conținut mai mare de shellac. *Produsele pentru întreținerea și lustruirea încălțămintei din piele* se prezintă sub formă de paste (creme) sau emulsii. Pastele conțin 25—30% amestec de c. (carnauba, montana, cerezină), 1—2% acizi grași superiori, 1—2% coloranți oleosolubili, 70—75% amestec de solvenți, ulei mineral, ulei de terebentină. Emulsiile conțin 30—40% amestec de c. (ceară de albine, carnauba, candellila, parafină, c. esterice), 5—10% stearat de trietanolamină, 8—10% ulei de terebentină, 30—50% apă. *Produsele pentru lustruirea suprafețelor metalice vopsite* (automobile, mașini industriale) sînt paste sau emulsii cu sau fără conținut de abrazivi. Pastele neabrazive conțin 30—35% amestec de c. (carnauba, candellila, ozocherită, parafină) și 65—70% solvent (white spirit). Pastele abrazive conțin abrazivi de mare finețe de tip silice (diatomite) sau bentonită. Unele produse pentru lustruit suprafețe metalice lăcuite conțin, pe lîngă c., rășini naturale și latexuri. *Produsele cosmetice*, cunoscute din Egiptul antic, s-au dezvoltat și diversificat, cunoscîndu-se astăzi multe creme, emulsii, farduri pe bază de c. Cele mai utilizate c. în cosmetică sînt : ceara de albine, lanolina, esterii superiori, colesterolul. O rețeptură de cremă absorbantă conține 4% ceară de albine, 4% acid stearic, 10% lanolină, 4% unt de cacao, 40% ulei de măsline sau migdale, 2% colesterol, 1% lecitină, 1% borat de sodiu, 34% apă. O cremă de curățire conține 6% parafină rafinată, 6% petrolatum rafinat, 10% monostearat de glicerină, 12% ulei de parafină, 1% borat de sodiu, apă. **C.** se utilizează de asemenea în creme protectoare (ecran) contra razelor solare, în măști cosmetice, produse depilatoare, creme de ras, pudre (ceară de albine, amidon, caolin, talc, coloranți). *Produsele farmaceutice* pe bază de c. sînt cunoscute ca unsori, emulsii, vehiculatante pentru medicamente, balsamuri analgezice, supozitoare, c. pentru acoperirea comprimatelor (petrolatum, carnauba, esteri superiori, lanolină). *Industria alimentară* utilizează c. pentru acoperiri de protecție, în special pentru brînzeturi. **C.** uzual folosite sînt parafina, petrolatum, cerezina, c. polietilenice de puritate avansată. Amestecul de c. pentru acoperirea brînzeturilor conține 85—88% parafină, 5—10% petrolatum, 2—3% cerezină. Acoperirile ușor de îndepărtat conțin amestecuri de c. și elastomeri (poliizobutilenă, cauciuc butil). Acoperirile cu efect antimicrobian conțin parafină cu mici cantități de acid propionic și sorbic. Ceruirea utilajelor pentru copt și a celor pentru deshidratarea legumelor, în vederea prevenirii coroziunii, se realizează cu emulsii pe bază de c. (ceară de albine, carnauba, uleiuri hidrogenate). **C.** esterice sintetice comestibile (monostearat de glicerină, monostearat de sorbitan) se utilizează ca emulgatori pentru fabricarea margarinei, a ciocolatei, ca adaus în pîine și bomboane pentru prevenirea lipirii. Ceruirea fructelor (în special a citricelor) în vederea conservării se realizează cu emulsii de c. (carnauba, ouricuri, trestie de zahăr, candellila, parafină), emulgatori fiind stearatul sau oleatul de trietanolamină. *Industria electrotehnică* consumă c. pentru izolarea cablurilor, impregnarea unor materiale (hîrtie, azbest, lemn), la fabricarea izolatorilor de ceramică, a condensatorilor și bateriilor. Cele mai utilizate c. sînt parafina, naftalina clorurată, carnauba, c. sintetice (polietilene, amidice), siliconi. Constantele dielectrice ale c. utilizate în electrotehnică sînt 1,96—4,50 pentru c. naturale și 2,3—2,5 polietilenice. Un produs pentru izolarea conductorilor electrici conține 80—85% ceară polietilenică (cu masa moleculară 6000), 5—15% ceară hidrocarbonată microcristalină, 0,5—3% stearat de zinc. *Industria hîrtiei* consumă c. la fabricarea hîrtiei cerate (prin impregnare sau acoperire) pentru ambalarea produselor alimentare, la fabricarea cartonului cerat pentru pahare și cutii, la fabricarea hîrtiei litografice, a hîrtiei carbon și pergamentate. **C.** utilizate în acest domeniu sînt : parafina, carnauba, candellila, c. polietilenice, amidice, esterice. Hîrtia carbon se obține prin acoperire cu paste conținînd amestec de c. (carnauba, montana, amidice și esterice), negru de fum, pigmenți oleosolubili, lanolină, petrolatum, ulei mineral, plastifianți. O compoziție pentru fabricarea hîrtiei carbon conține 18% ceară montana, 18% ceară carnauba, 17% negru de fum, 6% metil violet, 10% vaselină, 5% lanolină, 25% ulei mineral, 1% agent de dispersie (substanță tensioactivă neionică). *Industria textilă* utilizează c. ca lubrifianți (reducerea frecării fibră-fibră și fibră-organe de mașini) și în produse cu efect de emoliere și antistatizare. **C.** frecvent utilizate sînt parafina, cerezina, c. polietilenice, esterice, polietilenglicolice, spermaceti, parafine clorurate. *Industria pielăriei* consumă c. (parafină, lanolină, carnauba, montana, ceară de albine, shellac, c. esterice) pentru produsele de gresare, finisare (piei, talpă), întreținere, lustruire, sub formă de paste și emulsii. Un produs de gresare conține 10% lanolină, 20% parafină, 45% seu, 25% acid stearic. Pentru conservare (în special a curelelor de transmisie) se folosesc produse cu un conținut de 30—35% amestec de lanolină, parafină, ulei de pește, ulei de copite și 65—70% amestec de benzen și ulei de terebentină. Ceruirea aței de cusut încălțămintea se realizează cu un amestec de colofoniu, ceară candellila, seu și ulei mineral. *Industria de prelucrare a cauciucului* consumă parafină, cerezină, c. polietilenice și acid stearic ca emolienți, lubrifianți și agenți de protecție. *Industria sticlei și ceramicii* utilizează parafina pentru acoperirea părților care rămîn neglazurate și ceara de albine în gravură, datorită rezistenței la acizi. **C.** polietilenice se utilizează ca liant în pigmenții pentru ceramică, iar c. esterice pentru protejarea decorațiilor de pe articolele de sticlă în timpul transportului spre cuptor. Alte c. (carnauba, parafina, ceara de albine, spermaceti) se utilizează ca vehiculanți pentru coloranții de sticlă. *Alte domenii de utilizare* : imprimarea sunetelor pe discuri, aditivi pentru laminarea foliilor de aluminiu, acoperiri de protecție anticorosivă pentru conservarea motoarelor, agenți de alunecare (c. amidice) pentru polietenă, polipropilenă, policlorură de vinil, aditivi în unsori consistente, în uleiuri lubrifiante (parafina clorurată ca antixodant), ca demulanți în turnătorie. Parafina se utilizează la impregnarea cherestelei pentru construcții navale sau pentru depozite industriale care necesită rezistență la umiditate și medii acide, la fabricarea chibriturilor, ca adaus în compoziția bulbului, în vederea unei arderi liniștite și la impregnarea lemnului. Chibriturile din hîrtie se impregnează cu un amestec conținînd 67% parafină, 15% colofoniu-săpun de calciu, 7% ulei de ricin hidrogenat, 11% ceară carnauba. Parafina are utilizări în tratamentele medicale (antireumatismale), în fabricarea explozivilor și în

pirotehnie. În tehnica dentară se utilizează multe compoziții pe bază de c. de puritate avansată (parafină, cerezină, ceară de albine, esterice) pentru mulaje. C. se utilizează de asemenea în lucrări artistice din metale prețioase (bijuterii), pentru modelări de precizie și în arta statuară.

Bibl.: Ivanovszky, I., *Wachs Enzyklopadie*, vol. I, Ziolkowsky, H., Augsburg, K. G., 1954; Warth, A. H., *The Chemistry and Technology of Waxes*, Reinhold Publishing Co., New York, 1956; Kirk, R. E., Othmer, D. F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 15, Wiley Interscience, New York, 1956; *Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie*, ed. 3, vol. 18, Urban & Schwartzenberg, München, 1967.

CERUZIT, $PbCO_3$, carbonat de plumb, natural, masa mol. 267,22, cristalizat în sistemul rombic, clasa rombobipiramidală, asemănător ca structură cu aragonitul; culoare albă cu nuanțe cenușii-gălbui sau brune, luciu adamantin uneori sticlos, spărtură concoidală neregulată, duritate 3—3,5, foarte casant, clivaj uneori imperfect, *d* 6,4—6,6; conține 77,5% Pb și 16,5% CO_2. Se întîlnește sub formă de cristale uneori maclate, în general tabulare, sau agregate fibroase albe ca zăpada, mai rar în mase stalactitice criptocristaline și pămîntoase. Este un produs de alterație a zăcămintelor de plumb (galena). Încălzit pe cărbune se reduce ușor la plumb metalic. Se dizolvă în acid azotic, cu degajare violentă de dioxid de carbon, și în hidroxid de potasiu.

Zăcăminte importante de c. se află în S.U.A., Anglia, sud-vestul Africii; în țara noastră se găsesc la Ocna de Fier, Dognecea, Băița, Rodna Veche, Roșia Montană, Cîrlibaba etc. Important minereu de plumb.

CESIU, Cs, element chimic, metal alcalin, din grupa I principală, *Z* 55, *A* 132,905, structura stratului electronic exterior s^1, starea de oxidare (I). Numele derivă de la latinescul *caesius* = bolta albastră a cerului și este legat de existența în spectrul acestui element a două linii albastre, caracteristice. Este primul element chimic descoperit pe cale spectrală (R. W. Bunsen și G. R. Kirchhoff, 1860). În stare metalică a fost obținut abia în anul 1882 de către Carl Setterberger, prin electroliza cianurii de c., în prezență de cianură de bariu. Ulterior, Erdmann și Manke (1899) l-au preparat prin electroliza topiturii de clorură de c., iar mai tîrziu din carbonat de c. cu magneziu. Abundența c. în scoarța terestră este de $7 \cdot 10^{-3}$% și apare sub forma unei singure specii izotopice stabile ^{133}Cs. Pe cale artificială s-au sintetizat 16 radioizotopi cu *A* 130—145, de viață scurtă și foarte scurtă, cu excepția ^{134}Cs ($t_{1/2}$ 2,3 ani, β^-, e^-), ^{135}Cs ($t_{1/2}$ $2 \cdot 10^6$ ani, β^-) și ^{137}Cs ($t_{1/2}$ 37 ani, β^-), majoritatea fiind emițători β^-. Deși este metalul alcalin cel mai rar, are un mineral propriu, *pollucitul*, $Cs(AlSi_2O_6)$. Mai apare în unii feldspați, mice și în carnalit (0,0002% Cs), precum și în unele roci eruptive, cum este avogadritul care se depune pe craterul Vezuviului și conține 9,5% Cs [BF_4]. Pe suprafața pămîntului se găsește cca un atom de c. la 13 000 atomi de sodiu. Combinații ale c. se găsesc în unele ape minerale, în plante (sfecla și trestia de zahăr, tutunul, ceaiul, cacaoa, vița de vie etc.), în pămînturile arabile și în unele specii animale.

Prepararea c. pe cale electrolitică este mai puțin avantajoasă. De obicei, se obține prin reducerea termică a hidroxidului cu magneziu metalic în curent de hidrogen sau prin încălzirea cu calciu metalic în vid:

$$2\,CsOH + 2\,M \rightarrow 2\,Cs + 2\,MO + H_2;\ M = Mg, Ca$$

De asemenea, se prepară prin reducerea sulfatului sau a cromatului cu pulbere de zirconiu la cald:

$$2\,Cs_2SO_4 + Zr \xrightarrow{500\ldots600\,^\circ C} 4\,Cs + Zr(SO_4)_2$$

$$2\,Cs_2CrO_4 + Zr \xrightarrow{725\ldots1000\,^\circ C} 4\,Cs + Zr(CrO_4)_2$$

Rezultate bune se obțin și prin descompunerea termică a hidrurii sau azidei de c.:

$$2\,CsH \underset{}{\overset{300\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} 2\,Cs + H_2$$

$$2\,CsN_3 \underset{\text{în vid}}{\overset{390\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} 2\,Cs + 3\,N_2$$

Indiferent de modul de obținere, purificarea se face prin distilare în vid sau în atmosferă de gaz inert.

Întrebuințări. Prețul relativ ridicat, raritatea combinațiilor c. și extrema reactivitate față de aerul atmosferic a acestuia au limitat foarte mult întrebuințarea elementului. Datorită afinității mari față de oxigen, se utilizează la extracția urmelor de oxigen din tuburile electronice și pentru a intensifica emisia de electroni a catodului. Formează aliaje cu stibiul, bismutul, argintul și alte elemente, utilizate în tehnica celulelor fotoelectrice. Dintre aliajele de c. se întrebuințează, pe scară largă, în tehnica fotocatozilor aliajul de stibiu — c., $SbCs_3$, care se obține prin depunerea succesivă, prin sublimare în vid, a straturilor de stibiu și c. Acesta este un semiconductor cu sensibilitate integrală de 80—120 μA/m, fiind stabil în funcționare (după 1 000 ore de funcționare pierde numai 10—20% din sensibilitate). Funcționează atît în regiunea vizibilă a spectrului, cît și în cea ultravioletă. Fotoelementele de oxigen-argint-c. au o sensibilitate integrală de 10—15 μA/m, și chiar pînă la 30 μA/m, și sînt sensibile în întregul spectru vizibil, iar față de regiunea infraroșie pînă la lungimea de undă de 1,3 μ. Compusul $BiCs_3$ se prepară în mod asemănător, însă este mai puțin sensibil decît precedentul. Dintre compușii săi, cei mai importanți sînt clorura și azotatul de c. care au aplicații, în special, în microanaliza chimică.

Proprietăți fizice și chimice. C. este cel mai moale metal, avînd duritatea 0,2 (scara Mohs) și 0,015 kg/mm² (scara Brinell), de consistența cerii și compresibil, care în tăietură proaspătă prezintă un luciu galben-auriu. Culoarea strălucitoare se păstrează numai în vid sau într-o atmosferă de gaz inert. În aer, se oxidează și luciul dispare, prin formare de oxid și carbonat, fapt pentru care se păstrează sub petrol sau ulei de parafină. Cristalizează în rețea cubică centrată. Are cea mai mare rază atomică (2,67 Å) și cel mai mare volum atomic (71,06 cm³/atom-g); raza ionică (Cs^+) 1,69 Å, metal ușor, *d* 1,90, atît de ușor fuzibil (28,5°C) încît în timpul verii, la temperatura camerei, se află în stare lichidă; căldura latentă de topire 3,76 cal/g, p.f. 690°C. Vaporii c., în cea mai mare parte monoatomici, sînt colorați în violet. La temperatura de fierbere există cca 1% molecule diatomice Cs_2. Este paramagnetic, $\chi = 0{,}22 \cdot 10^{-6}$ u.e.m., iar cu excepția gazelor rare, are cea mai mică electronegativitate dintre toate elementele (0,7) și potențial de ionizare mic (3,893 V), trecînd cu ușurință în ion pozitiv Cs^+, fără a putea accepta electroni. Fiind cel mai electropozitiv element, cu potențialul de electrod standard—2,923 V, ocupă primul loc în seria tensiunilor electrochimice. Soluția coloidală de c. în eter etilic este colorată în verde-albastru pînă la verde-cenușiu. Se dizolvă în amoniac lichid cu o culoare albastră intensă, iar prin creșterea concentrației în metal, aceasta devine arămie. Formează aliaje cu sodiu, potasiu, rubidiu, stibiu și bismut, iar cu mercurul amalgame. Față de celelalte elemente alcaline prezintă o conductibilitate electrică minimă (4,9). Fiind cel mai activ metal, se aprinde de la sine, în contact cu aerul, formînd superoxid, și cu halogenii; se combină la cald cu sulful și fosforul. Vaporii de c., la 300°C, reacționează cu sticla, punînd în libertate siliciu elementar. Descompune energic apa și gheața, chiar la —116°C, cu formare de hidroxid de c. și degajare de hidrogen. Încălzit în atmosferă de hidrogen formează hidrură. Nu se combină direct cu azotul, carbonul și siliciul. Reacționează energic cu acizii, exploziv cu acizii tari, iar cu amoniacul gazos trece în amidură. Adiționează eterul cu care reacționează în absența aerului, la 45°C. Sărurile de c. nu sînt toxice. Separarea c. de celelalte elemente alcaline se face, în condiții optime, pe schimbători de ioni anorganici

sub formă de săruri ale $[Fe(CN)_6(WO_3)_2]^{4-}$, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ impregnat cu azbest, hexahidroxostibiat de zirconil etc. Toți reactivii care permit determinarea gravimetrică a potasiului, precipită și c. Reactivul $Na_2Ag[Bi\,NO_2)_6]$ precipită numai rubidiul și c. Metodele volumetrice și spectrofotometrice de determinare a potasiului se utilizează și în cazul c. Din amestec cu celelalte metale alcaline, c. se poate determina prin precipitare, sub formă de $CsBiI_3 \cdot 2CsI$, urmată de dozarea spectrofotometrică a bismutului obținut din dizolvarea precipitatului în acid clorhidric, cu ditizonă.

Combinațiile **c.** Majoritatea combinațiilor c. sînt ionice, cu excepția celor metalorganice, care pot forma, în mică proporție, și legături covalente. Cele mai multe săruri simple sînt albe sau incolore (în afară de cazul în care au anionul colorat) și sînt ușor solubile în apă. Spre deosebire de celelalte metale alcaline, sărurile de c. sînt anhidre:

Hidrura de **c.**, CsH, masa mol. 133,92, cristale albe, ionice, cubice, *d* 2,7, este cea mai puțin stabilă dintre toate hidrurile metalelor alcaline; are tensiunea de vapori, la 440°C, de 787 mm Hg. Se obține prin încălzirea oxidului de c. în curent de hidrogen, la 150°C.

Oxidul de **c.**, Cs_2O, masa mol. 281,82, cristale roșii-purpurii; este singurul oxid cunoscut care cristalizează în rețea de tipul anti $CdCl_2$, *d* 4,36, se evaporă ușor peste 550°C, iar peste această temperatură se descompune în peroxid și c. metalic:

$$2\,Cs_2O \rightleftharpoons Cs_2O_2 + 2\,Cs$$

În contact cu apa se aprinde, reacția cu alcoolul fiind mai puțin violentă. Se obține prin încălzirea peroxidului de c. cu c. metalic.

Peroxidul de **c.**, Cs_2O_2, masa mol. 297,82, cristale aciculare de culoare galben-deschis, *d* 4,25, p.t. 400°C, solubil în apă rece cu formare de hidroxid și degajare de oxigen:

$$Cs_2O_2 + H_2O \rightarrow 2\,CsOH + 1/2\,O_2$$

Este un agent oxidant energic. Se obține prin arderea c. metalic într-o cantitate calculată de oxigen, sau prin trecerea oxigenului printr-o soluție de amoniac lichid în care s-a dizolvat c. metalic.

Superoxidul de **c.**, CsO_2, masa mol. 164,91, cristale galbene, tetragonale, cu rețea de tip CaC_2, sau slab roșietice, *d* 3,77, p.t. 600°C; se descompune în apă cu formare de hidroxid, apă oxigenată și degajare de oxigen:

$$2\,CsO_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,CsOH + H_2O_2 + O_2$$

Este un agent oxidant deosebit de energic. Se obține prin combinarea directă a c. cu oxigenul.

Hidroxidul de **c.**, CsOH, masa mol. 149,92, cristale albe, higroscopice cu rețea cubică de tipul CsCl, *d* 3,68, p.t. 272,3°C; încălzit la 400°C se volatilizează fără a se descompune. Se dizolvă în apă sau alcool cu degajare de căldură, rezultînd soluții puternic bazice (este cea mai puternică bază alcalină). Absoarbe vaporii de apă din atmosferă, iar cu dioxidul de carbon formează carbonat. Se obține prin electroliza clorurii de c. cu catod de mercur și anod de grafit.

Fluorura de **c.**, CsF, masa mol. 151,91, cristale cubice cu rețea de tipul NaCl, incolore, *d* 3,59, p.t. 684°C, p.f. 1 250°C, solubile în apă, greu solubile în alcool. Formează cristalohidrații: $3CsF \cdot 3H_2O$ și $3CsF \cdot 2H_2O$. Se obține prin tratarea $CsF \cdot HF$ (sintetizat din Cs_2CO_3 și acid fluorhidric) cu fluorură de amoniu.

Clorură de **c.**, CsCl, masa mol. 168,37, cristale ce pot apare în două modificații cubice: modificația α-CsCl, stabilă sub 460°C, prezintă o rețea cubică centrată intern, cu coordinare 8 : 8, ionii de Cs^+ ocupînd vîrfurile unui cub, iar cei de Cl^- se află în centrul cubului sau invers (fig. 1); modificația β-CsCl cu rețea de tipul NaCl, apare la temperaturi peste 460°C. Este o substanță incoloră, p.t. 646°C, sublimează prin încălzire la 1 200°C, *d* 3,97, delicvescentă, ușor solubilă în apă și alcool. Se găsește în natură sau se obține prin tratarea hidroxidului sau a carbonatului de c. cu acid clorhidric.

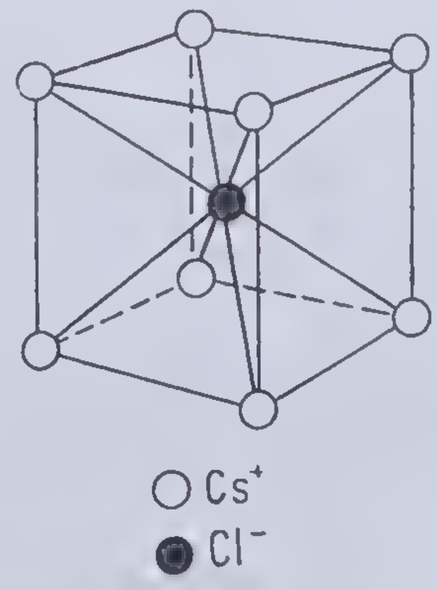


Fig. 1. Rețeaua clorurii de cesiu.

Bromură de **c.**, CsBr, masa mol. 212,83, cristale incolore, cubice, cu rețea de tipul CsCl, *d* 4,44, p.t. 636°C, p.f. 1300°C, solubilă în apă sau alcool. Se obține prin tratarea hidroxidului sau carbonatului de c. cu acid bromhidric.

Iodura de **c.**, CsI, masa mol. 259,83, cristale incolore, cubice, cu rețea de tipul CsI, *d* 4,51, p.t. 621°C, p.f. 1280°C, solubilă în apă și alcool. Se obține prin tratarea carbonatului de c. cu acid iodhidric.

Sulfura de **c.**, Cs_2S, masa mol. 297,88, cristale albe la rece, galbene la cald, p.t. 500...600°C, se volatilizează la 700°C și se descompun peste această temperatură, solubile în apă și alcool. Formează polisulfuri de tipul Cs_2S_n, unde $n = 2—6$, colorate de la galben la portocaliu și roșu, solubile în apă, alcool, se oxidează ușor în aer. Sulfura de c. se obține prin reducerea sulfatului de c. cu sulf, la cald.

Sulfatul de **c.**, Cs_2SO_4, masa mol. 361,88, cristale rombice sau hexagonale, incolore, *d* 4,24, p.t. 1 010°C, foarte solubile în apă, greu solubile în alcool. Se prepară prin tratarea hidroxidului sau a carbonatului de c. cu acid sulfuric.

Azotatul de **c.**, $CsNO_3$, masa mol. 194,92, cristale hexagonale sau cubice, incolore, izomorfe cu KNO_3 și $RbNO_3$, *d* 3,68, p.t. 414°C. Peste această temperatură se descompune. Este foarte solubil în apă, greu solubil în alcool. Se obține prin reacția acidului azotic asupra hidroxidului sau carbonatului de c.

Carbonatul de **c.**, Cs_2CO_3, masa mol. 325,83, cristale incolore, delicvescente, se descompune prin încălzire la 610°C, solubil în apă sau alcool. Se obține prin evaporarea soluțiilor rezultate la tratarea hidroxidului de c. cu carbonat de amoniu.

Compușii metalorganici ai **c.**, de tipul Cs—*R*, unde *R*=alchil sau aril, sînt incolori, cu caracter covalent, insolubili în toți solvenții neutri, greu de utilizat practic și scumpi. Cei mai importanți sînt: CsC_2H_5 și $CsC(C_6H_5)_3$.

Compușii coordinativi ai **c.** sînt puțin numeroși din cauza tendinței reduse a metalelor alcaline de a forma astfel de combinații și care scade în grupă de la litiu la c. Dintre aceștia se menționează chelatul cu salicilaldehida (fig. 2).

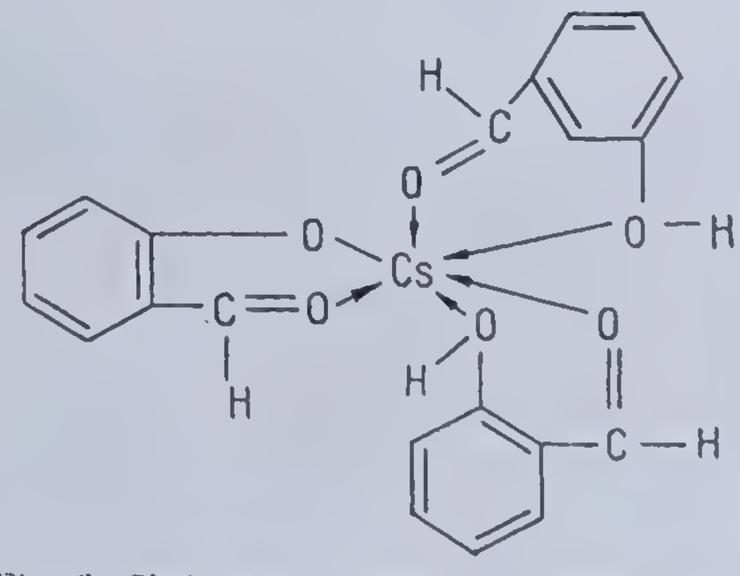


Fig. 2. Chelatul cesiului cu salicilaldehida.

Criptaţii au răsturnat cunoştinţele despre incapacitatea ionilor de metale alcaline de a forma compuşi coordinativi: *a*) Criptaţii de c. din clasa polieterilor macrociclici sau „coroană" au o mare stabilitate şi o selectivitate remarcabilă. Printre aceştia se remarcă derivaţii de c. cu 18-coroană-6 şi diciclohexil-18-coroană-6 (fig. 3) a căror constante de disociere $pK_c = 0{,}8$, respectiv 0,96, în apă şi 4,62, respectiv 4,61, în metanol; *b*) Criptaţii de c. cu liganzi macrodiciclici au selectivitate neobişnuit de mare şi pronunţată. De exemplu, derivatul de c. cu ligandul [2.2.2.] (fig. 4) are constanta de disociere $pK_c < 2$ în apă şi 4,4 în metanol.

Fig. 3. Criptaţii cesiului cu liganzii:
a — 18-coroană-6; *b* — deciclohexil-18-coroană-6

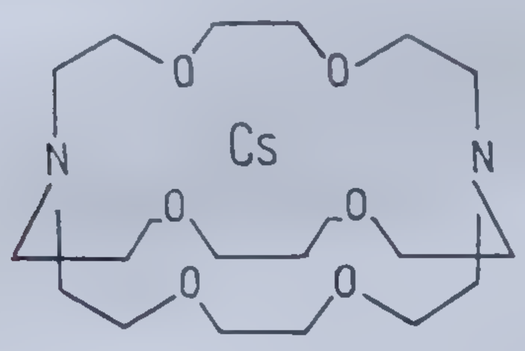


Fig. 4. Criptatul de cesiu cu ligandul macrodiciclic [2.2.2.]

Bibl.: Ripan, Raluca, Ceteanu, I., *Chimia metalelor*, vol. 1, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1967; Popa Gh., Moldoveanu, S., *Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969; Spacu, P., Stan, M., Gheorghiu, C., Brezeanu, M., *Tratat de chimie anorganică*, vol. 3, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979; Marcu, Gh., *Chimia compuşilor coordinativi*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1984.

CETALI, 1,1-dieteri, derivaţi ai cetonelor, cu formula generală $RR'C(OR'')_2$. **C.** se aseamănă foarte mult ca proprietăţi chimice cu acetalii, derivaţii analogi ai aldehidelor, dar cele două grupe de compuşi se discută şi se tratează de obicei separat. Reacţia de cetalizare directă a cetonelor cu alcooli monohidroxilici, în cataliza acidă, are loc mai greu decît la aldehide:

$$RR'CO + 2R''OH \rightarrow RR'C(OR'')_2 + H_2O$$

Procesul este reversibil, iar în general echilibrul este mult deplasat spre formarea de cetonă şi, de aceea, cetalizarea directă este puţin utilizată. Rezultate bune se obţin dacă deplasarea echilibrului spre formarea de c. prin eliminarea apei se realizează prin fixarea apei cu acetondimetilcetal. Un procedeu mult mai eficient şi mai general de preparare a c. aciclici este metoda Claisen (1896) de tratare a cetonelor cu ortoformiat de etil în prezenţa unui catalizator acid:

$$RR'CO + HC(OEt)_3 \rightleftharpoons RR'C(OEt)_2 + HCO_2Et$$

Drept catalizatori se utilizează acizi minerali, acizi sulfonici, clorură ferică, clorură sau azotat de amoniu, clorhidraţii unor amine (piridină, mono-, di- sau trietilamină). Reactivitatea scade la cetonele alifatice ramificate şi la cele aromatice. Reacţia poate avea loc şi cu ester ortoformic preparat *in situ* din alcool şi clorhidrat de formimidoester. În acest caz nu mai este necesară utilizarea unui catalizator deoarece acest rol îl preia clorura de amoniu care rezultă în reacţie. Un procedeu analog este reacţia de cetalizare cu ester ortosilicic (Helferich şi Hausen, 1924). Reacţia are loc în soluţie alcoolică în prezenţa unor catalizatori acizi. O altă reacţie de cetalizare constă în tratarea cetonelor cu alcooli şi dimetilsulfit în prezenţa unor catalizatori acizi (Voss, 1931):

$$RR'CO + 2R''OH + SO(OCH_3)_2 \rightarrow RR'C(OR'')_2 + SO_2 + 2CH_3OH$$

Cetonele aciclice nu reacţionează, dar metoda dă rezultate bune la cetalizarea cetonelor ciclice. Dihalogenurile geminale reacţionează cu alcoxizi sau fenoxizi alcalini cu formare de c.:

$$RR'CCl_2 + 2R''ONa \rightarrow RR'C(OR'')_2 + 2NaCl$$

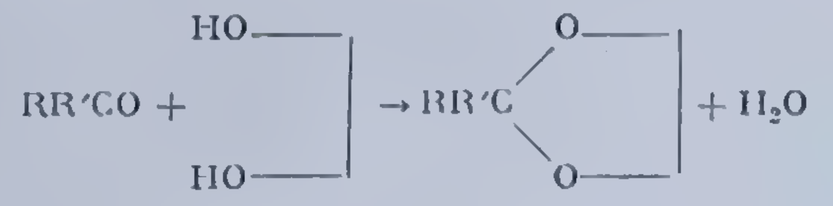
Metoda are însă aplicaţii limitate datorită dificultăţilor de preparare a derivaţilor dihalogenaţi geminali. Procedeul este avantajos pentru sinteza c. cetonelor α,β-nesaturate, greu de preparat prin alte metode. **C.** se pot obţine şi prin adiţia de alcooli la alchine substituite, în prezenţă de metoxitrifluoroborat de mercur (II):

$$CH_3CH_2C{\equiv}CH + 2CH_3OH \xrightarrow{Hg(CH_3OBF_3)_2} CH_3CH_2C(OCH_3)_2CH_3$$

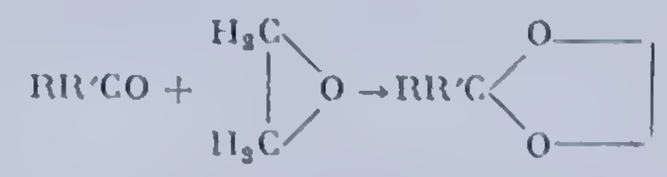
Alcoolii superiori dau produşi nedefiniţi, nedistilabili. În prezenţa însă a unor cantităţi mici de acid tricloroacetic se poate face adiţia alcoolilor superiori primari cu catenă liniară. Alcoolii secundari sau ramificaţi nu reacţionează nici în aceste condiţii. Acetoncetalii se obţin uşor din alenă prin reacţie cu alcooli, în prezenţă de trifluorură de bor şi oxid de mercur:

$$CH_3 = C = CH_2 + 2ROH \rightarrow H_3C{-}C(OR)_2{-}CH_3$$

Prin reacţia cetonelor cu polioli se formează c. ciclici cu inele netensionate de 5 atomi (1,3-dioxolani) sau 6 atomi (1,3-dioxani). Cu 1,2-glicoli rezultă derivaţi de 1,3-dioxolani, iar cu 1,3-glicoli — derivaţi de 1,3-dioxani. Reacţia decurge mult mai uşor decît cu alcoolii monohidroxilici. Formarea 1,3-dioxolanilor este net favorizată faţă de 1,3-dioxani.



În cazul cetonelor inferioare, cu temperaturi de fierbere scăzute, se utilizează catalizatori acizi ca şi la cetalizarea cu alcooli monohidroxilici. În reacţia cetonelor superioare, apa se elimină prin distilare azeotropă. **C.** ciclici se formează şi prin reacţia cetonelor cu 1,2-epoxizi în prezenţă de acizi Lewis ($SnCl_4$, BF_3):



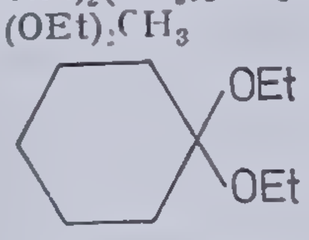
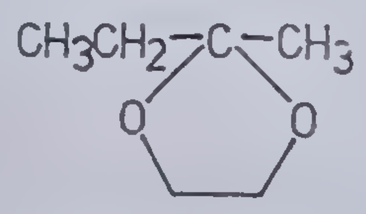
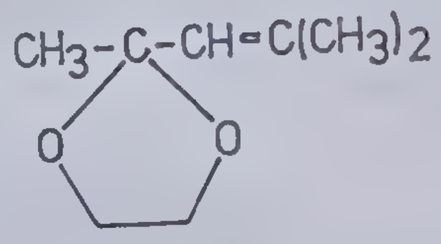
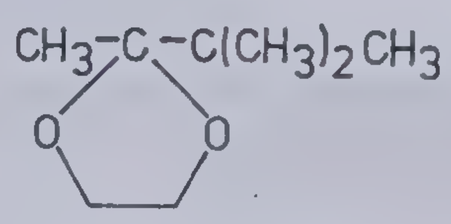
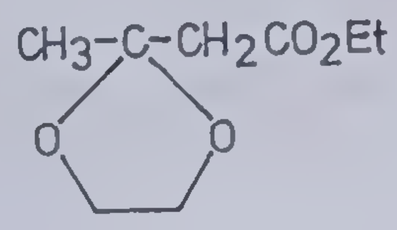
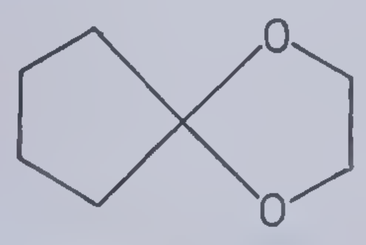
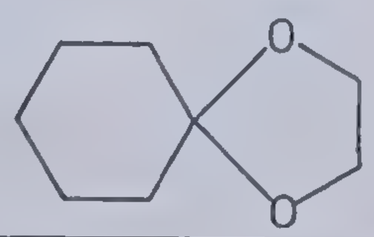
Randamentele de c. preparaţi din etilenoxid sau propilenoxid sînt reduse (25—35%), pe cînd cu epiclorohidrină sau epibromohidrină se obţin rezultate bune (65—83%).

În tabelul 1 sînt date unele constante fizice ale unor c.

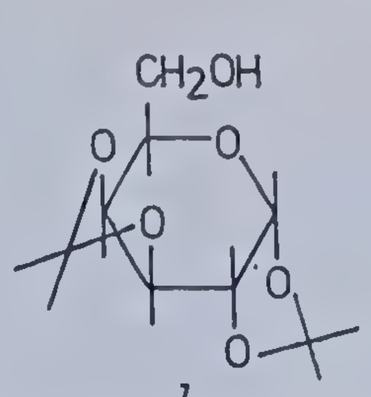
C. se utilizează ca grupe protectoare ale cetonelor în sinteze deoarece legătura eterică este stabilă la atacul reactanţilor

Tabelul 1

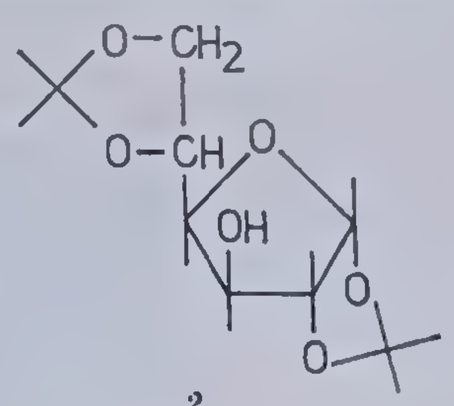
Constantele fizice ale unor cetali

Cetali	Formula	p.f.,°C/mmHg	n_D^{25}
2-Hexanondietilcetal	$CH_3C(OEt)_2(CH_2)_3CH_3$	69/18	1,4087
Acetofenondietilcetal	$C_6H_5C(OEt)_2CH_3$	112/12	1,4805
Ciclohexanondietilcetal		73/13	1,4440
Butanonetilencetal		116	1,4097
2,2-Dimetilbutanonetilencetal		147	1,423
Oxid de mezitiletilencetal		156	1,4396
Acetilacetat de etil-etilencetal		100/17	1,432
Ciclopentanonetilencetal		57/18	1,4481
Ciclohexanonetilencetal		73/16	1,4583

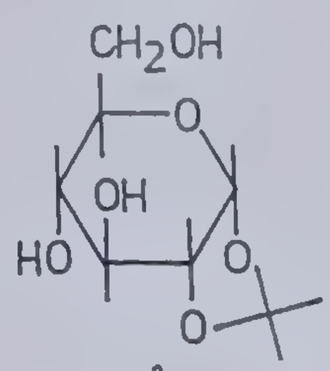
nucleofili. Cetona se regenerează uşor prin hidroliza c. în soluţie apoasă diluată de acizi. Acetondietilcetalul hidrolizează în cîteva secunde, prin simpla agitare cu apă conţinînd 0,01% acid sulfuric. Această reactivitate mare permite hidroliza selectivă a c. în prezenţa acetalilor. C. ciclici ai etilenglicolului (1,3-dioxolani) se folosesc frecvent în sinteze, mai ales pentru a împiedica o enolizare a cetonelor în mediu bazic. O aplicaţie importantă a c. ciclici, în special izopropilidenderivaţi proveniţi de la acetonă şi 1,2-dioli, este determinarea configuraţiei alcoolilor polihidroxilici cu grupe hidroxil învecinate şi avînd o orientare spaţială definită. Metoda se aplică mai ales la studiul zaharidelor. Monozaharidele condensează cu acetona la rece în prezenţa unor cantităţi mici de acid clorhidric sau sulfuric, formînd c. ciclici cristalizaţi, numiţi izopropilidenderivaţi. La reacţie participă selectiv doar grupele OH vicinale cu orientare *cis*. Galactoza formează 1,2; 3,4-diizopropilidengalactopiranoza (1), iar glucoza în formă furanozică poate forma 1,2; 5,6-diizopropilidenglucofuranoză (2), pe cînd în formă piranozică formează doar un singur monoizopropilidenderivat (3):



1



2



3

Diizopropilidenderivaţii zaharidelor hidrolizează în trepte, c. implicînd hidroxilul glicozidic hidrolizează mai lent. De asemenea, c. sînt stabili la oxidare. Pe această proprietate se bazează metoda de sinteză a acizilor uronici. O altă aplicaţie importantă a izopropilidenderivaţilor este la sinteza de monogliceride, prin blocarea temporară a două grupe hidroxil din gliceril. 1,3-Dioxolanii inferiori sînt solvenţi buni pentru esterii celulozici şi răşinile naturale sau sintetice. În prezenţă de catalizator Friedel-Crafts, 1,3-dioxolanii pot polimeriza la compuşi macromoleculari prin ruperea inelului dioxolanic, formînd agenţi tensioactivi neionici.

CETENE, heterocumulene, cu structura generală $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C=C=O$ unde R_1, R_2 = H, halogen, alchil, aril, nitril, silil etc. Cele mai studiate c. sînt cele simetrice ($R_1 = R_2$). C. sînt considerate derivaţi ai aciziior, deşi nomenclatura sugerează că ar fi cetone nesaturate (en). Prima c., difenilcetena, a fost preparată de Staudinger (1905). Descoperitorul acestei clase de compuşi a adus contribuţii remarcabile la cunoaşterea sintezelor şi proprietăţilor chimice ale acestei clase, prin lucrările pe care le-a publicat sistematic pînă în 1925. Dintre c. de interes industrial cea mai importantă este termenul de bază al seriei H_2CCO, fiind un intermediar, de exemplu, în sinteza anhidridei acetice. C. se clasifică în aldocetone (R = H) şi cetocetene (R_2CCO). Termenii inferiori din clasa aldocetonelor sînt gaze (c. p.f. = —41°C), cetonele sînt lichide (dimetilcetena p.f. = 34°C, difenilcetena p.f. = 120°C/3,5 torr). Aldocetenele sînt incolore, cetocenele sînt colorate galben sau portocaliu. Sînt compuşi solubili în hidrocarburi, derivaţi halogenaţi, eteri, esteri.

Sinteze. C. se obţine prin piroliza acidului acetic (700 ... ... 800°C) la presiune redusă (100—400 torr):

$$CH_3COOH \xrightarrow{700-800^\circ C} CH_2=C=O + H_2O$$

Adăugarea unor mici cantităţi de amoniac în gazele de evacuare a reactorului de piroliză previne reacţia c. cu apa de reacţie. Termoliza acetonei reprezintă o metodă bună în cazul în care urmăreşte obţinerea de cantităţi mai reduse de c., mai ales în scopuri de laborator:

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{700^\circ C} CH_2=C=O + CH_4$$

O metodă generală de sinteză a c. este eliminarea de hidracid din halogenurile acide, cu amine terţiare, cum ar fi trietilamina, folosindu-se de obicei ca solvent, eterul:

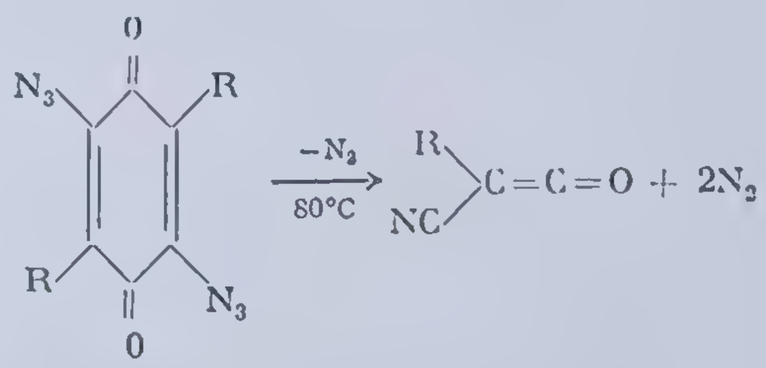
$$R-CH_2-COCl \xrightarrow{(Et_3N)} RCH=C=O$$

$$R_2CH-COCl \xrightarrow{(Et_3N)} R_2C=C=O$$

Această metodă se aplică mai ales pentru prepararea c. *in situ*, în reacţiile în care reactantul adăugat reacţionează mai repede cu cetene decît c. cu ele însele (dimerizare). Eliminarea de halogeni cu metale, mai ales Zn, din halogenuri acide α-halogenate, este o metodă utilizată în special pentru c. simetrice ($R_1 = R_2$):

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C(Br)-C(Br)=O \xrightarrow[-ZnBr_2]{Zn} \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C=C=O$$

Termoliza unor diazide din seria benzochinonei conduce cu randamente mari la alchil şi aril-ciancetene:

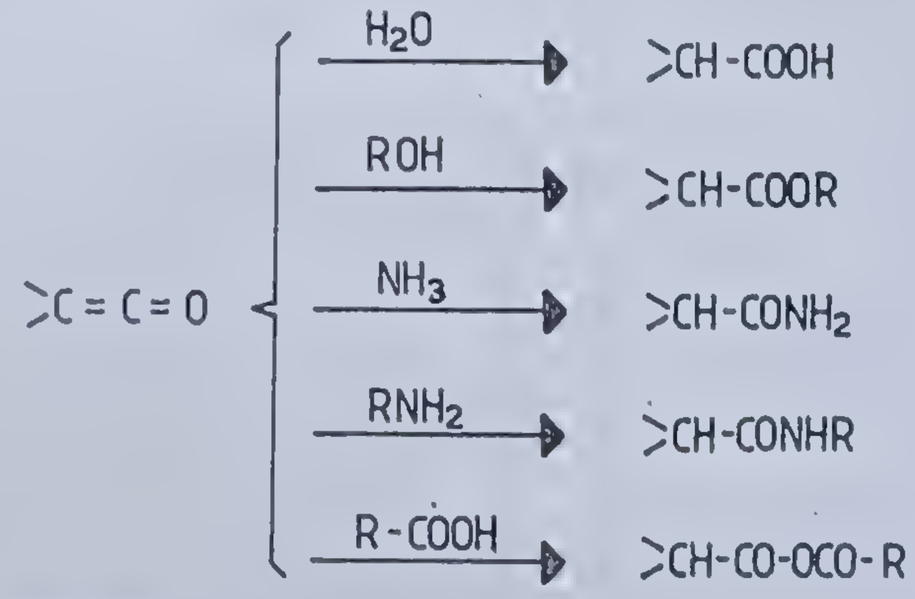


R=alchil, aril

C. sînt compuşi foarte reactivi, fiind electrofili puternici. Reacţionează foarte uşor cu umezeala din aer, cu oxigenul din aer, cu compuşi cu caracter nucleofil. Din cauza marii lor reactivităţi sînt compuşi foarte toxici. C. simplă polimerizează, chiar la —80°C. Cetocetenele sînt mai stabile: dimetilcetena se conservă cîteva ore, difenilcetena cîteva luni, *t*-butilciancetena este netransformată după cîteva luni la —20°C în soluţie benzenică.

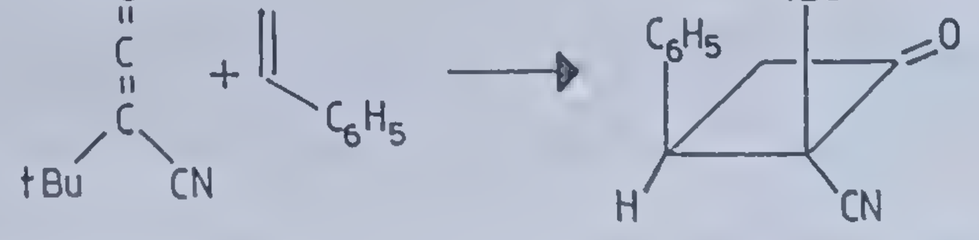
Exemple de reacţii:

Adiţii nucleofile:

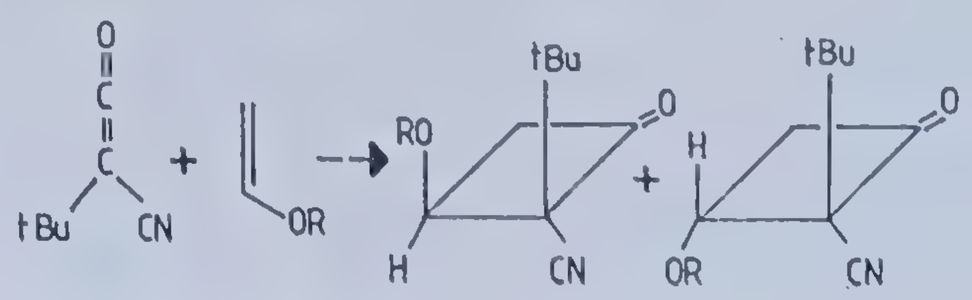


Cicloadiţii

C. adiţionează la duble legături homo- şi hetero- nucleare >C=C<; >C=O; >C=N—; —N=O; —N=N—. Dacă reacţiile sînt concertate (este vorba mai ales de cazurile alchenelor nepolare) cicloadiţia decurge după regula Woodward-Hoffmann, cu formarea de ciclobutanone, în care substituenţi voluminoşi sînt vicinali şi *cis*:



Reacţiile cu alchene nucleofile (eteri şi esteri vinilici) nu sînt stereospecifice, rezultînd cei doi izomeri posibili:



Reacția c. cu formaldehida, în cataliză cu acizi Lewis conduce la β-propiolactonă:

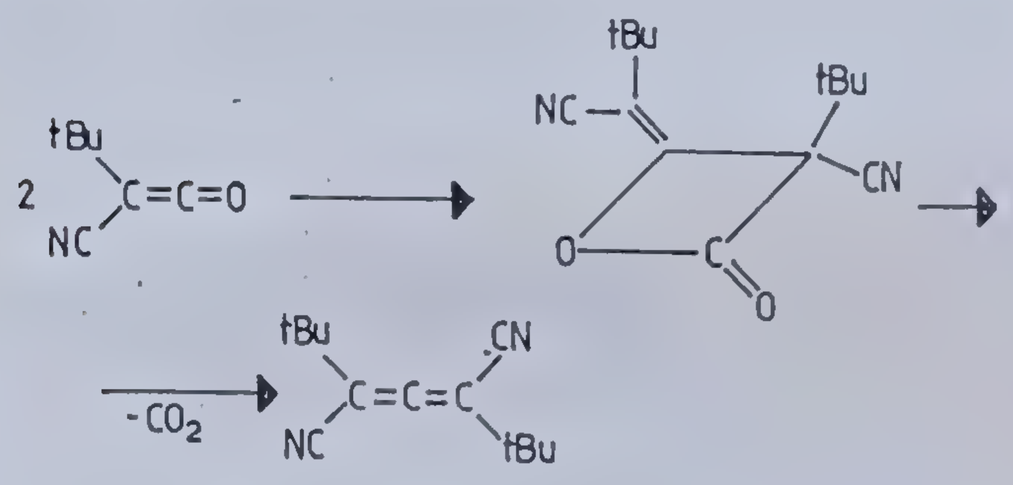
$$H_2C{=}C{=}O + CH_2{=}O \xrightarrow{ZnCl_2} \begin{matrix} CH_2{-}CO \\ | \quad | \\ CH_2{-}O \end{matrix}$$

C. dimerizează cu formare de β-lactone nesaturate;

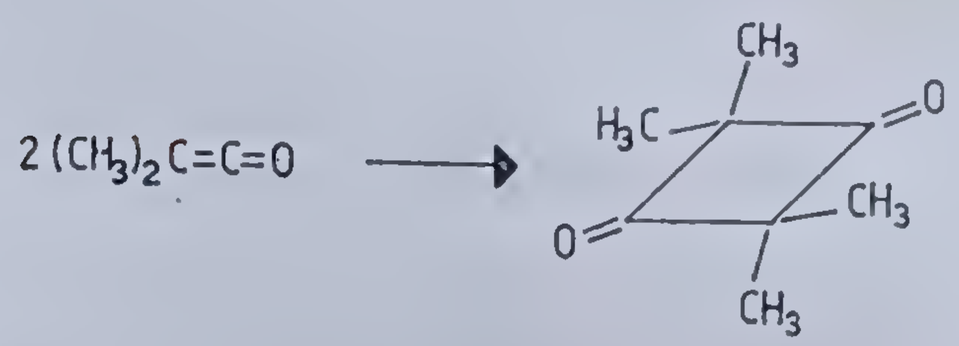
$$CH_2{=}C{=}O + CH_2{=}C{=}O \rightarrow CH_2{=}\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{C}}{-}\underset{\underset{CO}{|}}{CH_2} \xrightarrow{ROH}$$

$$\longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}COOR$$

Tratarea acestui dimer cu alcooli conduce la esteri ai acidului acetilacetic. În cazul *t*-butilciancetenei, dimerul este instabil, elimină CO_2 și se transformă într-o alenă racemică:



Un alt mod de dimerizare este formarea de 1,3-butandione:



Bibl. Lacey, R. N., *The Chemistry of Alkenes* (Patai, S., ed.), Interscience, New York, 1964, p. 1229; Lacey, R. N., *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Part 1 and Part 2 (Patai, S., ed.), J. Wiley and Sons, New York, 1980; Moore, H. W. și Gheorghiu, M. D, *Chem. Soc. Reviews*, 1981, **10**, 289—328.

CETILI, anion-radicali liberi stabili (persistenți) proveniți din cetene aromatice și metale alcaline. Astfel, benzofenona **1** în eter anhidru în absența oxigenului dă o soluție albastră paramagnetică de difenilcetil **2** (Beckmann și Paul, 1891; Schlenk, 1911):

$$Ph_2C{=}O + Na. \rightarrow Ph{-}\underset{\underset{O^-Na^+}{|}}{\overset{\overset{\cdot}{}}{C}}{-}Ph$$

1 **2**

Colorația albastră a soluției eterice de benzofenonă în prezența sodiului metalic servește ca test de absență a oxigenului. Prepararea c. poate avea loc și în benzen sau în amoniac lichid. 9-Fluorenona dă c. bruni, iar *p*-bifenilil-fenil-cetona dă c. verzi, cu metale alcaline sau alcalino-pământoase. O altă metodă de preparare este reducerea electrochimică, în care cationul poate fi o sare de tetraalchilamoniu. În acest ultim caz, spectrele de rezonanță paramagnetică electronică (rezonanță electronică de spin, RES) arată doar cuplaje cu nucleele radicalului; în c. metalelor alcaline apar și cuplaje cu nucleele metalelor din perechile intime de ioni prezente în solvenții nepolari. Persistența c. aromatici se datorează delocalizării electronului impar pe inelele aromatice; spre deosebire de radicalii diarilmetil care dimerizează ireversibil la tetraariletani, diarilcetilii nu dimerizează din cauza respingerii electrostatice între cei doi anion-radicali. Cetonele alifatice reacționează cu sodiu, analog c. nestabili, care dimerizează la săruri de sodiu ale glicolilor diterțiari, de exemplu acetona **3** dă pinacol **4** (condensare pinacolică):

$$Me_2CO \xrightarrow{Na} Me_2C^{\bullet}{-}ONa \rightarrow Me_2\underset{\underset{NaO}{|}}{\overset{\overset{ONa}{|}}{C}}{-}\underset{\underset{ONa}{|}}{\overset{\overset{\cdot}{}}{C}}Me_2 \rightarrow Me_2\underset{\underset{HO}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}{-}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{\cdot}{}}{C}}Me_2$$

3 **4**

Există două clase de cetone alifatice care dau c. stabili. Prima clasă o formează cetonele cu împiedicare sterică atît de pronunțată încît se exclude dimerizarea, de exemplu di-*t*-butil-cetona (2, 2, 4, 4-tetrametilpentan-3-ona, **5**) sau *t*-butil-izopropilcetona (2, 2, 4-trimetilpentan-3-ona, **6**):

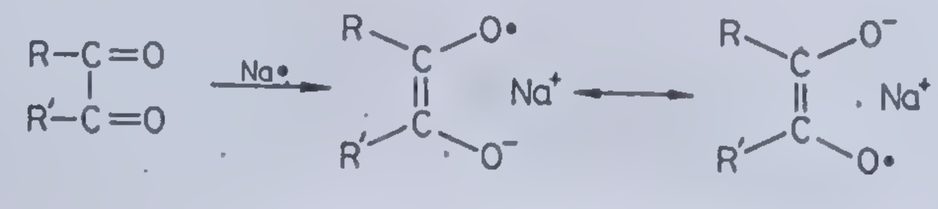
$$Me_3C{-}CO{-}CMe_3 \rightarrow Me_3C{-}\underset{\underset{O^-Na^+}{|}}{\overset{\overset{\cdot}{}}{C}}{-}CMe_3$$

5

$$Me_3C{-}CO{-}CHMe_2 \rightarrow Me_3C{-}\underset{\underset{O^-Na^+}{|}}{\overset{\overset{\cdot}{}}{C}}{-}CHMe_2$$

6

A doua clasă o formează anion-radicalii semidionelor care sînt stabili în absența aerului chiar cu grupe R, R′ mici, de exemplu metil. Asemenea semidione se obțin din 1,2-dicetone ciclice sau aciclice și metale alcaline:



Stabilizarea se datorează în acest caz delocalizării pe ambele grupe carbonil.

Reacții. Spre deosebire de alți diarilcetili care sînt greu solubili, sarea de potasiu a *p*-bifenilil-fenil-cetilului este ușor solubilă în eter. Iodul oxidează c. la cetonele corespunzătoare:

$$2\,Ar_2\dot{C}{-}ONa + I_2 \rightarrow 2NaI + 2\,Ar_2CO$$

Apa hidrolizează c. la cetonă și benzhidrol:

$$2\,Ar_2\dot{C}{-}ONa + 2H_2O \rightarrow Ar_2CO + Ar_2CHOH + 2\,NaOH$$

Acizii diluați dau pinacoli aromatici.

Cu exces de sodiu metalic, Ph_3CONa este redus la un dianion violet, dar acesta reface cetilul la agitare cu mercur:

$$Ph_2\dot{C}{-}ONa \xrightarrow{+Na^{\bullet}} Ph_2\overset{\cdot\cdot}{C}{-}O^- \xrightarrow[NH_3(l)]{NaNH_2} Ph_2CHOH$$

$2Na^+$

Cu dioxid de carbon sau cu halogenuri de alchil, c. dau noi legături carbon-carbon:

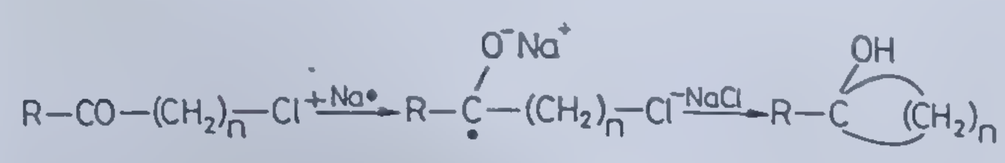
$$Ph_2\dot{C}{-}O^-Na^+ + CO_2 \xrightarrow{H^+} Ph_2\underset{\underset{COONa}{|}}{C}{-}OH$$

(benzilat de sodiu)

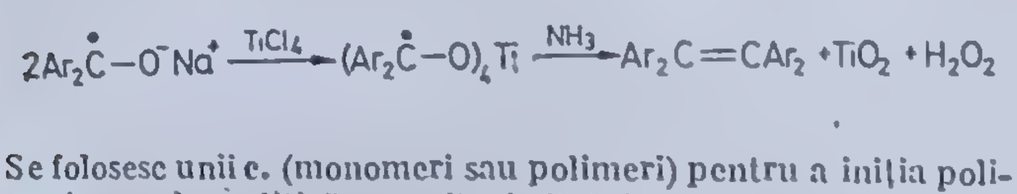
$$Ar_2\dot{C}-O^-Na^+ + RHal \longrightarrow Ar_2CO + NaHal + R\bullet$$

$$R^\bullet + Ar_2\dot{C}-O^-Na^+ \longrightarrow Ar_2CR-O^-Na^+$$

Cu un exces mare de iodură de metil, cetilul benzofenonei dă în majoritate alchilarea carbonului carbonilic, dar în proporție redusă și alchilare în *orto* sau *para*. Pot avea loc și ciclizări intramoleculare:



Cu tetraclorură de titan rezultă un aduct violet care descompus cu amoniac apos duce la o tetraaril-etenă:



Se folosesc unii e. (monomeri sau polimeri) pentru a iniția polimerizarea homolitică a acrilonitrilului sau metacrilatului de metil.

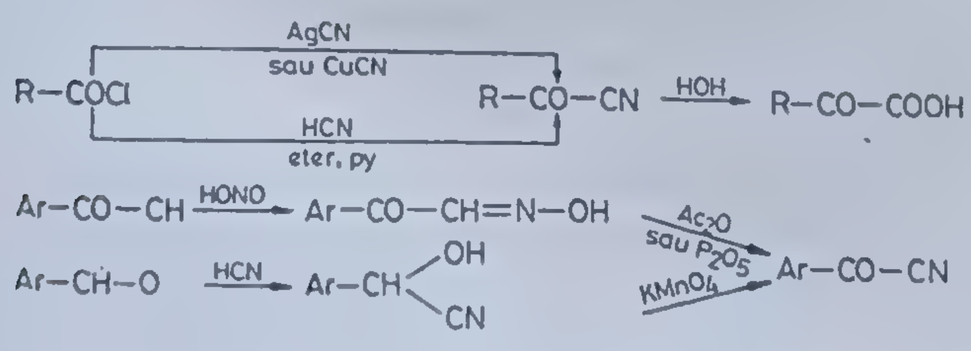
CETOACIZI (acizi cetonici, oxo-acizi), compuși organici cu funcțiuni mixte carbonil (cetonică) și carboxil.

Nomenclatură. Numele sistematic al unui c. derivă de la cel al acidului de bază la care se adaugă prefixul *oxo* pentru desemnarea funcțiunii carbonil, poziția acesteia fiind numerotată de la grupa carboxil. Ținînd seama de nomenclatura acizilor (v. *Acizi carboxilici*) apar variante de denumire ca în următorul exemplu:

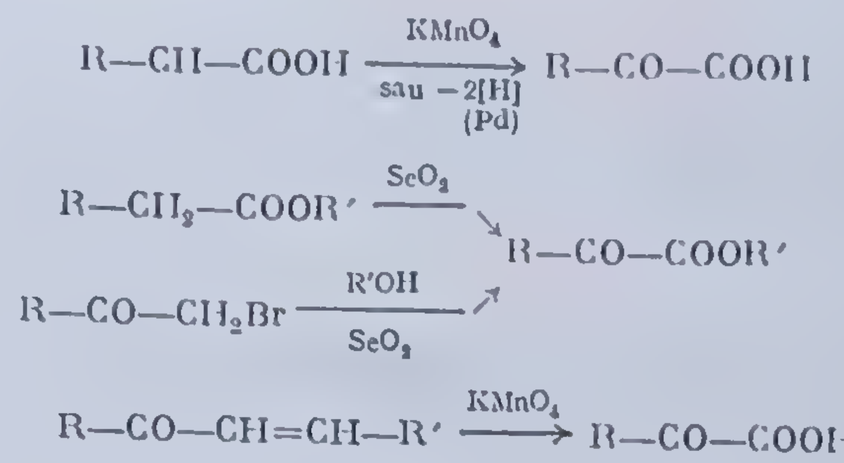
$CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$ acid δ-oxovalerianic
acid 4-oxopentanoic
acid 3-oxobutan-carboxilic

Deși neincluse în nomenclatura sistematică, se folosesc adesea denumiri cu prefixul *ceto* (pentru exemplul anterior, acid δ-cetovalerianic) sau tradiționale (levulic). Proprietățile c. variază mult cu poziția reciprocă a celor două grupe funcționale. De aceea se face o clasificare în α-, β-, δ-c. etc.

Metode de preparare. α-C. se obțin prin metode generale care vizează introducerea uneia din funcțiuni în substraturi în care preexistă cealaltă funcțiune. O asemenea cale constă în hidroliza nitrililor α-c., care la rîndul lor se obțin din cloruri acide, prin încălzire cu cianură de argint sau cianură cuproasă, sau prin tratare cu acid cianhidric anhidru în soluție eterică în prezența piridinei. Nitrilii α-c. se mai pot obține prin deshidratarea, cu anhidridă acetică sau pentoxid de fosfor, a α-cetoaldoximelor rezultate prin acțiunea acidului azotos asupra metil-cetonelor, sau prin oxidarea cu permanganat de potasiu a cianhidrinelor aldehidelor:

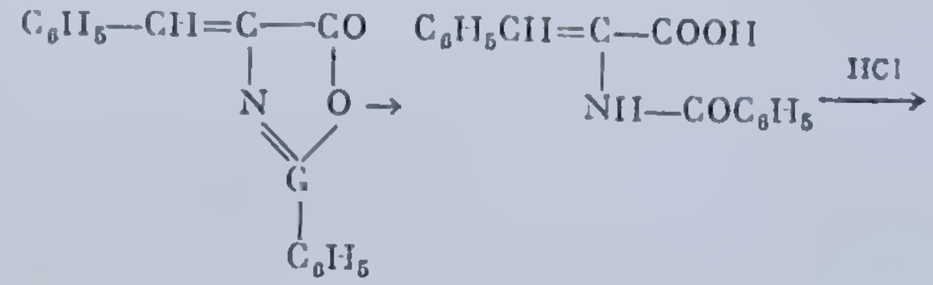


Introducerea uneia din funcțiuni (carbonil sau carboxil) se poate face prin oxidare. În acest caz sintezele pornesc de la: α-hidroxiacizi (oxidare cu permanganat de potasiu sau dehidrogenare catalitică cu paladiu în prezența chinonei ca acceptor pentru hidrogen); esteri sau nitrili ai acizilor monocarboxilici alifatici (oxidare cu dioxid de seleniu); α-bromometilcetone (metil cetone α-bromurate) prin oxidare cu dioxid de seleniu în metanol sau etanol absolut; vinil cetone (oxidare controlată cu permanganat de potasiu):



Prin condensarea esterului oxalic cu esteri ai acizilor monocarboxilici se obțin derivați ai acidului oxalilacetic care prin hidroliză blîndă („scindare cetonică") conduc la α-c. (v. și *Celoesteri, Condensare Claisen*):

α-c. se pot obține și din azlactone, prin hidroliză catalizată de acizi minerali diluați:



β-C. se obțin prin hidroliza esterilor corespunzători, accesibili prin condensări de esteri (v. *Condensare Claisen*). Hidroliza, care are loc în cataliză acidă sau bazică, trebuie efectuată în condiții foarte blînde, deoarece β-c. sînt în general nestabili, descompunîndu-se ușor, spontan sau la ușoară încălzire, în cetone și dioxid de carbon:

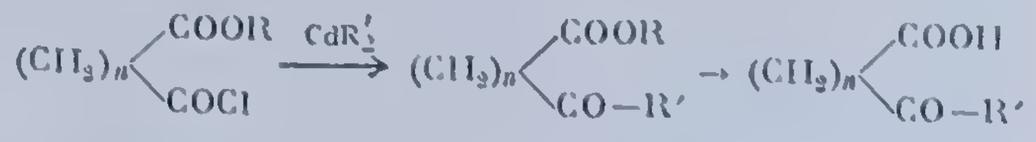
$$R-CO-CH_2-COOR \xrightarrow[(H^+)]{H_2O} R-CO-CH_2-COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CO-CH_3 + CO_2$$

O altă metodă constă în reacția compușilor organometalici cu dioxid de carbon:

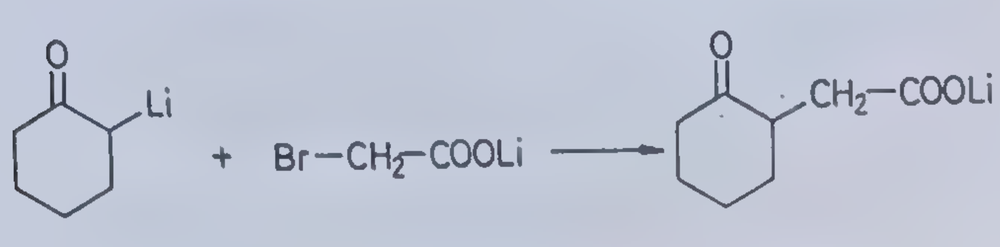
$$C_6H_5-CO-CH_2Na + CO_2 \rightarrow C_6H_5-CO-CH_2-COONa$$

γ-C. și c. superiori se pot obține prin următoarele metode generale: *Alchilarea clorurilor acide ale monoesterilor acizilor dicarboxilici prin tratare cu dialchil zinc, sau* mai bine *cu dialchil-cadmiu.* Pornind de la acid succinic se obțin γ-c., de la acid glutaric δ-c. etc.

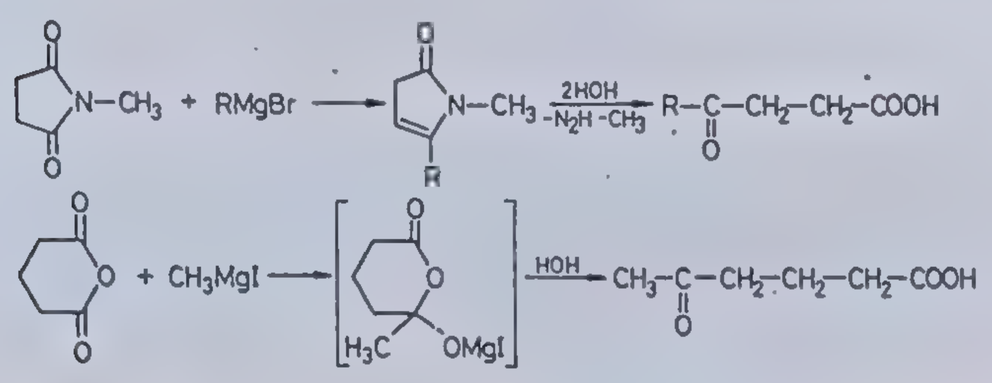


Reacția celonelor metalate cu acizi halogenați (*sub formă de săruri*). Reacția are cele mai importante aplicații pentru obți-

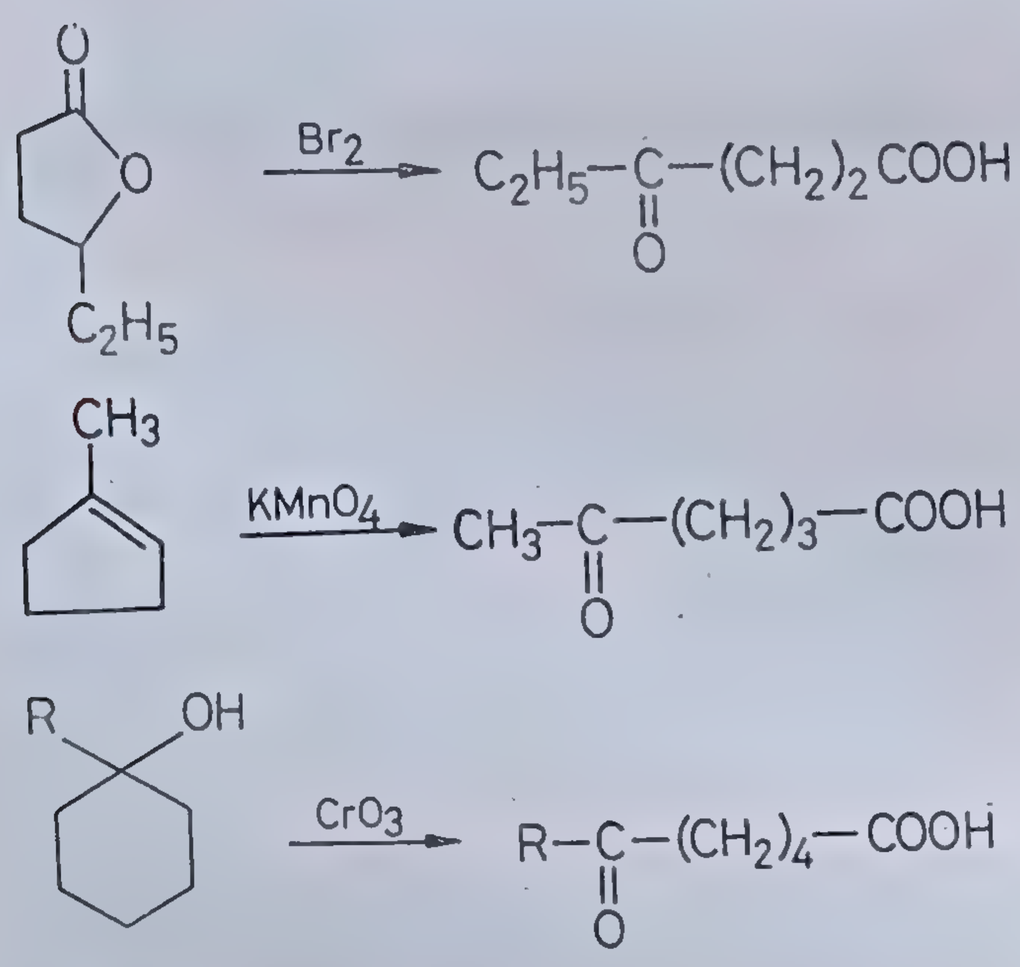
nerea γ-c., cînd se pornește de la α-halogenoacizi:



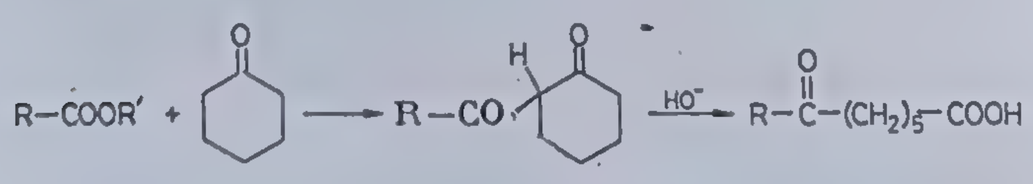
Reacția compușilor organomagnezieni cu anhidride sau imide ale acizilor dicarboxilici. Pornind de la un derivat al acidului succinic se obține γ-c. iar de la un derivat al acidului glutaric un δ-c:



Reacția de oxidare care poate fi aplicată în diferite variante: oxidarea γ-lactonelor cu brom (se obțin γ-c.); oxidarea alchenelor terțiare, ciclice, cu permanganat (deci derivați de ciclopentenă, se obțin δ-c.); oxidarea alcoolilor terțiari, ciclici, cu anhidridă cromică (din 1-alchilciclohexanoli se obțin ε-c.):



Condensarea esterilor acizilor monocarboxilici cu cetone ciclice conduce la β-dicetone. Prin „scindarea acidă" a acestora se formează c. superiori:



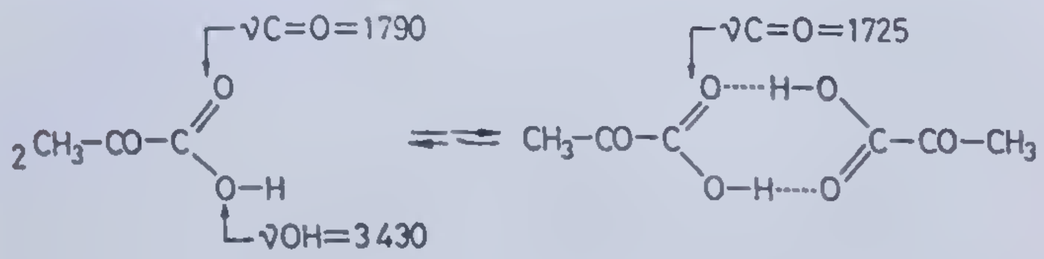
Proprietăți fizice. C. sînt substanțe incolore, lichide sau solide. Punctele lor de topire și de fierbere indică existența asocierii prin legături de hidrogen. Aceasta rezultă și din compararea cu esterii corespunzători, care sînt de regulă substanțe lichide mai volatile decît c. din care provin. Termenii inferiori (cu excepția β-C. care manifestă o instabilitate caracteristică) sînt substanțe distilabile solubile în apă și solvenți organici uzuali (de exemplu primii reprezentanți ai seriilor α-c., β-c., γ-c., acizii piruvic, acetilacetic și levulic, sînt miscibili în orice proporție cu apă, alcool sau eter).

Structură	Denumiri	p.t.,°C
$CH_3—CO—COOH$	1-oxoetan-1-carboxilic 2-oxopropanoic (piruvic)	13, 6
$CH_3—CH_2—CO—COOH$	1-oxopropan-1-carboxilic 2-oxobutanoic	31
$CH_3(CH_2)_2COCOOH$	1-oxobutan-1-carboxilic 2-oxopentanoic	6
$CH_3—CH(CH_3)—COCOOH$	1-oxo-2-metilpropan-1-carboxilic 2-oxoizovalerianic	31
$CH_3—C(CH_3)_2—COCOOH$	1-oxo-2,2-dimetilpropan-1-carboxilic 2-oxo-3,3-dimetilbutanoic	125
$CH_3—CO—CH_2—COOH$	2-oxo-propan-1-carboxilic 3-oxobutanoic(acetilacetic)	36... ...37
$C_6H_5—CO—CH_2—COOH$	2-oxo-2-feniletan-1-carboxilic (fenil acetic)	103 ... ... 104 (desc.)
$CH_3—CO—(CH_2)_2—COOH$	3-oxobutan-1-carboxilic 4-oxovalerianic(levulic)	33... ...35
$CH_3—CH_2—CO—(CH_2)_2—COOH$	3-oxopentan-1-carboxilic 4-oxohexanoic	40
$CH_3—(CH_2)_2CO(CH_2)_2COOH$	3-oxohexan-1-carboxilic 4-oxoheptanoic	46... ...47
$CH_3—CO—(CH_2)_3—COOH$	4-oxopentan-1-carboxilic 5-oxohexanoic	13... ...14
$CH_3—CH_2—CO—(CH_2)_3—COOH$	4-oxohexan-1-carboxilic 5-oxoheptanoic	50

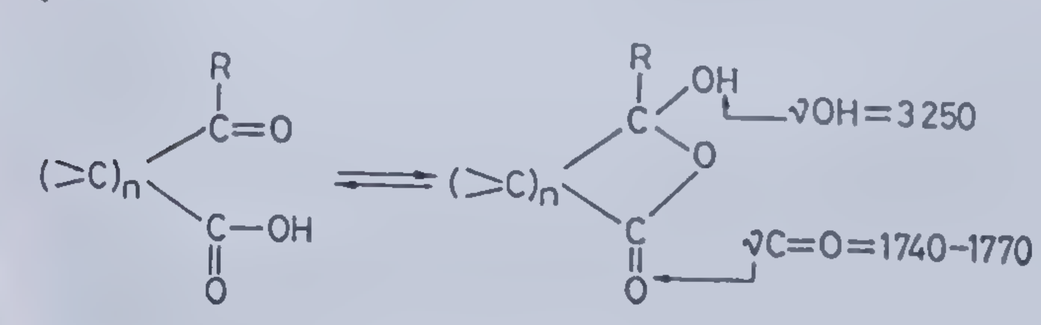
În spectrele IR vibrațiile de întindere C=O (atît din gruparea carbonil cît și din carboxil) prezintă valori caracteristice, la frecvențe mai ridicate decît funcțiile simple corespunzătoare, datorită efectelor *—I* ale ambelor grupări. Mărimea acestui efect depinde de poziția relativă a celor două grupări.

Forma benzilor de absorbție poate fi mai complicată datorită fenomenelor de asociere (carboxil) sau a existenței unor echilibre tautomere ceto-enolice (carbonil) sau inel-catenă (carbonil și carboxil). Astfel, de exemplu, vibrația C=O din grupa carboxil a acidului piruvic prezintă la înregistrarea spectrului în film lichid numai o bandă la 1725 cm^{-1} datorată dimerului, iar în soluție (CCl_4) benzi la 1725 cm^{-1} (dimer) și

1790 cm^{-1} (disociat):



La γ- şi δ-c., în forma cetonică, funcţiunile carbonil şi carboxil prezintă benzi corespunzătoare compuşilor monofuncţionali (interacţiune slabă datorită distanţei mari între funcţiuni). Aici este posibilă însă o tautomerie catenă-inel, în care forma ciclică (hidroxilactonă) prezintă benzi caracteristice, $\nu_{C=O} = 1740—1770\ cm^{-1}$ şi $\nu_{OH} = 3250\ cm^{-1}$:



$n = 2,3$

În spectrele ^1H—RMN α-c. prezintă pentru protonii din vecinătatea grupei carbonil semnale avînd dezecranarea caracteristică. De exemplu, acidul piruvic prezintă semnale la $\delta = 2,5$ ppm (singlet, grupa metil) şi $\delta = 8,65$ ppm (singlet, carboxil); acidul 2-oxobutiric la $\delta = 1,00$ ppm (triplet, grupa metil); $\delta = 2,85$ ppm (cuartet, grupa CH_2); $\delta = 12,85$ ppm (carboxil). β-C. prezintă o dezecranare mai pronunţată pentru protonii din poziţia α: $\delta = 3,5$ ppm la acidul acetil-acetic (v. şi *Celoesteri*). La γ-c. şi c. superiori deplasarea chimică este determinată de efectele individuale ale funcţiunilor: de exemplu la γ-c. protonii din poziţiile α şi β apar la valori $\delta = 2—3$ ppm.

Reacţii. Comportarea chimică a c. diferă esenţial în funcţie de poziţia relativă a celor două funcţiuni.

α-C. prezintă toate reacţiile caracteristice funcţiunilor carboxil şi carbonil. Funcţiunea carboxil prezintă aciditate mai mare decît cea din compuşii monofuncţionali corespunzători (efect $-I$ al grupării carbonil); formează săruri bine definite de Ca, Ba şi Ag; formează derivaţi funcţionali caracteristici (esteri, cloruri acide, amide etc.). Funcţiunea carbonil formează de asemenea derivaţi funcţionali (oxime, hidrazone, semicarbazone etc.), prezintă reacţiile de adiţie nucleofilă caracteristice (acid cianhidric, bisulfit de sodiu), poate fi redusă şi poate lua parte la reacţii de condensare aldolică cu componente metilenice reactive.

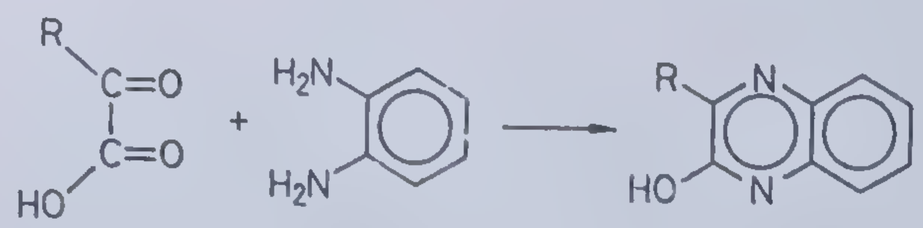
α-C. sînt stabili termic dar pot fi totuşi decarboxilaţi prin pirolizǎ, încălzire cu acid sulfuric diluat la 150°C sau, în condiţii mult mai blînde, sub influenţa unei enzime *carboxilaza*, produsă de drojdia de bere. Această ultimă variantă de decarboxilare a acidului piruvic constituie o etapă a unor importante procese biochimice (v. *Fermentaţie alcoolică, Glicoliză*):

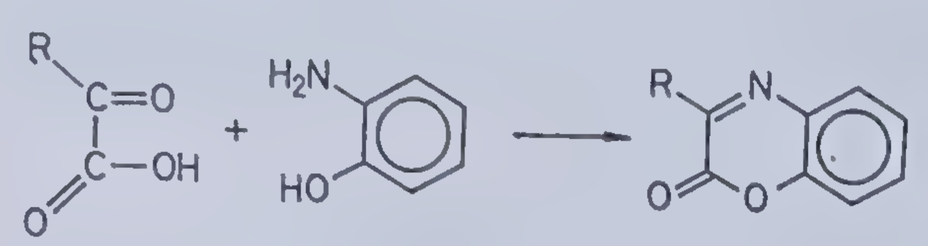
$$CH_3—CO—COOH \xrightarrow[(\text{sau } 150C^\circ,\ H_2SO_4)]{\text{carboxilaza}} CH_3—CHO + CO_2$$

Sub influenţa acidului sulfuric concentrat se poate produce şi o decarbonilare, oxidul de carbon format provenind din grupa carboxil:

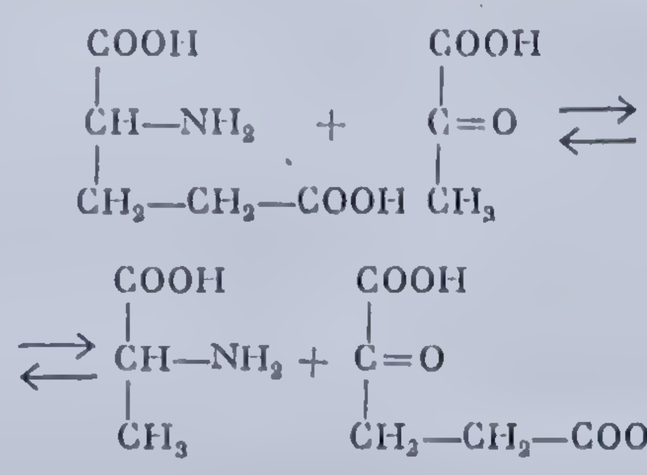
$$CH_3—\overset{14}{C}O—COOH \xrightarrow[80°C]{H_2SO_4\ \text{conc.}} CH_3—\overset{14}{C}OOH + CO$$

α-C. se pot oxida uşor, deci au caracter reducător (de exemplu reduc soluţia amoniacală de azotat de argint). Reacţionează cu *o*-fenilendiamină pentru a forma 2-hidroxichinoxalină şi cu *o*-aminofenol în care caz se obţin derivaţi de 1,4-oxazin-2-onă:





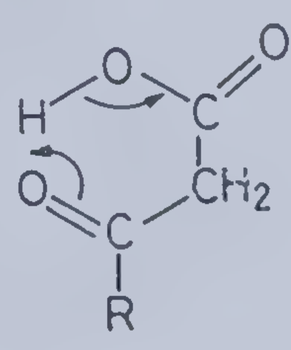
Sub influenţa unor enzime conţinute în ţesuturi (*transaminaze*) α-c. iau parte la reacţii de transaminare cu aminoacizi. De exemplu, din acid L-glutamic şi acid piruvic se formează L-alanină şi acid α-cetoglutaric, într-un proces reversibil:



β-C. sînt, în general, substanţe deosebit de instabile termic, reacţia cea mai caracteristică fiind decarboxilarea la uşoară încălzire:

$$R—CO—CH_2—COOH \rightarrow R—CO—CH_3 + CO_2$$

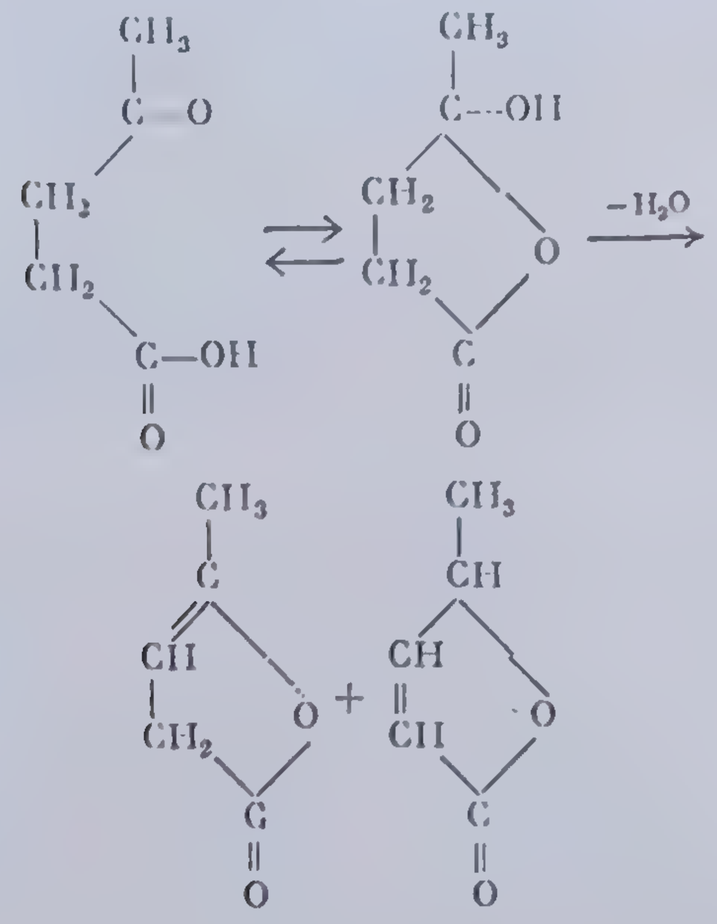
Această reacţie decurge, în principal, prin intermediul formei cetonice, care poate conduce la o stare de tranziţie ciclică de forma:



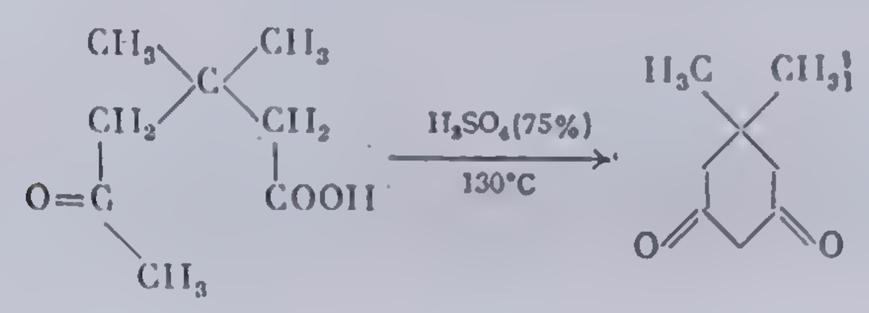
Aşa se explică faptul că unii β-c. la care predomină forma enolică se decarboxilează mult mai greu (de exemplu acidul benzoilacetic) în timp ce β-c., incapabili de a exista în formă enolică, sînt mai instabili decît acidul acetilacetic (de exemplu acidul α, α-dimetil-acetil-acetic).

γ-C. şi c. superiori prezintă reacţii normale ale grupărilor carbonil şi carboxil, aşa cum s-a arătat mai sus pentru α-c. Pe de altă parte, în cazul γ- şi δ-c. există posibilitatea stabilirii unor echilibre catenă-inel, ceea ce conferă şi o comportare inedită. De exemplu, la încălzire îndelungată, acidul levulic elimină apă prin intermediul formei hidroxi-lactonice şi formează

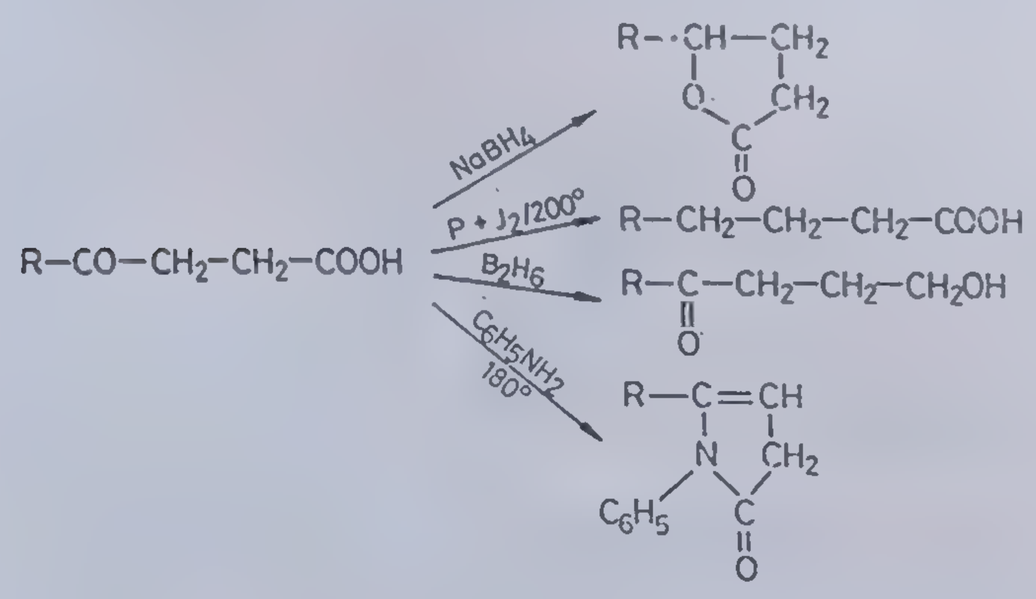
două lactone nesaturate (α- şi β-Angelica-lactone):



α-C. pot suferi şi un alt gen de ciclizare în prezenţa acidului sulfuric de concentraţie medie, conducînd la ciclohexa-1,3-dione, ca în următorul exemplu în care se arată formarea dimedonei:



Reacţia de reducere poate conduce la compuşi diferiţi, în funcţie de natura substratului şi îndeosebi a agentului reducător: dacă reducerea se face cu hidruri metalice, din γ-c. se obţin γ-lactone iar din c. superiori se obţin hidroxiacizii corespunzători; prin reducere energică (acid iodhidric sau fosfor roşu şi iod) ori prin reacţie Kijner-Wolff, se obţine acidul saturat corespunzător; reducerea cu diboran nu afectează gruparea cetonică şi permite reducerea selectivă a grupării carboxil la hidroximetil; reducerea în prezenţă de amine, la temperatură ridicată, conduce la lactame nesaturate:



Oxidarea anodică a sării de potasiu a unui γ-c. sau c. superior (reacţia Kolbe) conduce la dicetone, randamentele fiind mai bune la c. superiori:

Reprezentanţi. Acid piruvic, $CH_3—CO—COOH$, acid α-oxopropionic, acid 1-oxoetan-carboxilic, lichid cu p.f. 65°C/10 mm şi 165°C/760 mm Hg (uşoară descompunere), p.t. 13,6°C, $d_4^{15} = 1{,}267$, $n_D^{15} = 1{,}4303$, miscibil în orice proporţie cu apă, alcool şi eter, miros asemănător cu cel al acidului acetic, pentru proprietăţi spectrale vezi C. A fost obţinut pentru prima dată de Berzelius (1935) prin distilarea acidului tartric racemic în prezenţa bisulfatului de potasiu (de unde denumirea veche de *acid piroracemic*). Aceasta rămîne şi în prezent cea mai convenabilă metodă de preparare. Acidul piruvic se descompune la încălzire, procesul fiind accelerat de prezenţa acidului clorhidric.

Prin oxidare cu acid azotic concentrat dă acid oxalic iar prin reducere, acid lactic. Condensează cu aldehide în prezenţa anhidridei acetice (echilibru). Grupele carbonil şi carboxil dau cele mai multe din reacţiile normale formînd: *oximă*, p. t. 177°C (desc.), *fenilhidazona*, p. t. 191°C, *semicarbazona*, p. t. 200°C (desc.), *esterul metilic*, p. f. 134...137°C, *esterul etilic*, p. f. 155°C, *dietilacetalul esterului etilic*, p.f. 191°C. Acidul piruvic este un intermediar cheie în metabolism formînd o legătură între hidraţi de carbon şi proteine (v. *Fermentaţie alcoolică*, *Glicoliză*, *Transaminaze*). *Acid acetilacetic*, $CH_3—CO—CH_2—COOH$, acid 2-oxopropan-carboxilic v. *Acetilacetic, acid*. *Acid oxalilacetic*, $HOOC—CO—CH_2—COOH$, acid oxosuccinic, acid oxoetan-1,2-dicarboxilic, poate exista în forme cetonică şi enolică. În stare cristalizată a fost obţinută numai forma enolică care are structură de acid hidroxifumaric (incolor, p. t. 184°C, solubil în alcool, eter, insolubil în benzen) sau de acid hidroximaleic (incolor, p. t. 152°C, solubil în apă, acetonă, greu solubil în eter, insolubil în benzen). Acidul oxalilacetic joacă un rol important în transformările biochimice ale hidraţilor de carbon. Formează un *ester etilic*, lichid cu p. f. 131°C/24 mm.

Acid levulic (levulinic), $CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH$, acid γ-oxovalerianic, acid 3-oxobutan-carboxilic, substanţă solidă, p. t. 33...35°C, p. f. 245...246°C, $d^{25} = 1{,}1447$, $n_D^{10} = 1{,}442$, foarte solubil în apă, alcool, eter. A fost obţinut prin încălzirea hexozelor cu acizi minerali diluaţi, mai întîi din fructoză (levuloză, de unde şi numele) dar poate fi obţinut pe scară mare din amidon. Este de asemenea obţinut ca produs secundar la fabricarea furfurolului care este şi materie primă pentru obţinerea acidului levulic. Între metodele de sinteză menţionăm „*scindarea cetonică*" a esterului acetiloxalic (obţinut prin condensarea esterului acetilacetic cu bromoacetat de etil), oxidarea cu permanganat a linalolului sau geraniolului şi hidroliza cianhidrinei crotonaldehidei. Acidul levulic formează: *ester metilic*, p. f. 196°C, *ester etilic*, p. f. 205,8°C, *oximă*, p.t. 95...96°C, *fenilhidrazonă*, p. t. 103°. Acidul levulic are importante utilizări în industriile de fibre sintetice, cauciuc, mase plastice şi medicamente.

CETOALCOOLI (cetoli, hidroxicetone) compuşi organici cu funcţiuni mixte carbonil (cetonă) şi hidroxil (alcool).

Nomenclatură. Denumirea sistematică a unui c. se formează prin adăugarea la numele cetonei de bază a prefixului *hidroxi*, cu precizarea poziţiei acestui substituent în moleculă:

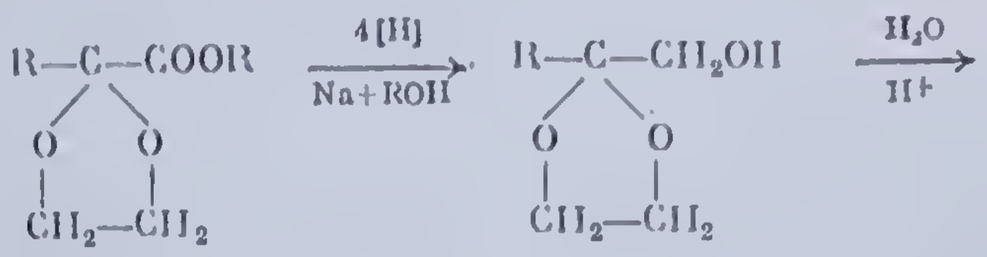
3-hidroxibutan-2-onă

Se folosesc şi denumiri în care c. sînt priviţi ca derivînd de la alcooli (acetilmetilcarbinol, în exemplul prezentat) sau tradiţionale (acetoină).

În funcţie de poziţia relativă a celor două funcţiuni, c. se clasifică în 1,2-c., 1,3-c., 1,4-c. etc., numiţi curent şi α-, β-, γ-c., împărţire utilă ca urmare a deosebirilor importante de comportare chimică (preparare, reacţii). Se utilizează şi unele denumiri specifice pentru subclase: α-c. secundari se numesc *aciloine*, β-c. se numesc *cetoli* (analogi aldolilor). O clasă impor-

tantă de produși naturali, cetozele, au structură de c. polihidroxilici (v. *Cetoze*).

Metode de preparare. α-C. primari pot fi obținuți prin reducerea α-cetoesterilor cu sodiu și alcool după ce în prealabil grupa carbonil a fost protejată prin formarea etilencetalului, sau prin condensarea α-halogenocetonelor cu formiat (sau acetat) alcalin, urmată de metanoliză:

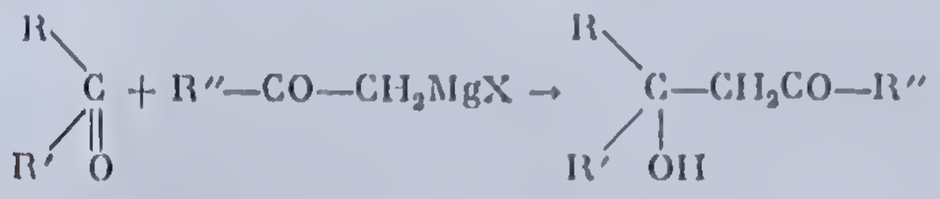


$$\longrightarrow R-CO-CH_2OH$$

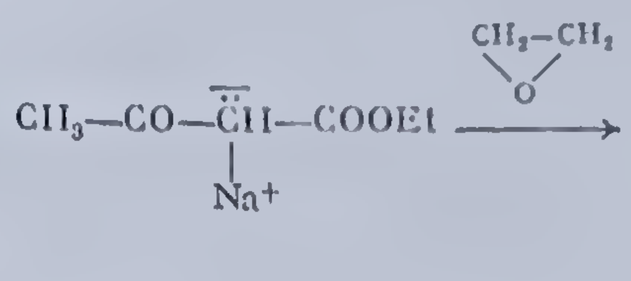
$$CH_3-CO-CH_2Cl + KOOCH \longrightarrow CH_3-CO-CH_2-OOCH$$

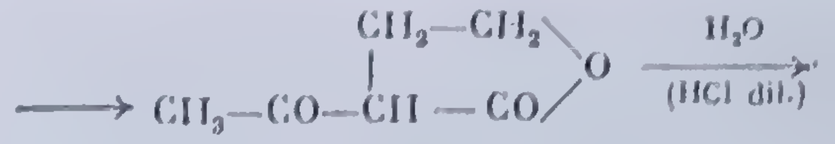
$$\xrightarrow[1\%\ HCl]{CH_3OH} CH_3-CO-CH_2OH + CH_3OOCH$$

α-C. secundari se obțin mai ales prin condensarea aciloinică (*v. Aciloine, Condensări*). α-C. terțiari se obțin din cianhidrinele cetonelor $R_2C(OH)CN$ prin tratare cu compuși organomagnezieni (*v. Cianhidrine*). Pentru obținerea β-c. metoda cu aplicațiile cele mai largi este condensarea aldolică a cetonelor (*v. Condensări*). Se mai pot obține β-c. prin acțiunea asupra aldehidelor sau a cetonelor a compușilor organomagnezieni derivați de la α-halogenocetone:



γ-C. și c. superiori se obțin pornind de la ester acetilacetic și halohidrine sau epoxizi. De exemplu 5-hidroxipentan-2-ona (γ-acetopropanol) se obține prin condensarea esterului acetilacetic sodat cu 1,2-dibromoetan, sau mai bine cu etilen oxid, urmată de hidroliza acetilbutirolactonei formată intermediar:

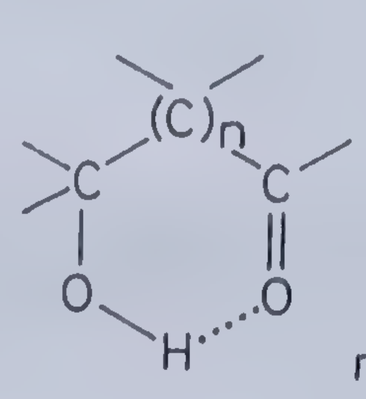




$$\longrightarrow CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-OH + CO_2$$

Proprietăți fizice. C. sînt substanțe incolore, lichide sau solide, cu puncte de fierbere și de topire care indică asocieri prin legături de hidrogen (în unele cazuri sînt posibile și legături de hidrogen intramoleculare). Termenii inferiori sînt complet miscibili cu apă, alcool, eter.

Spectrele IR ale c. cu grupările funcționale apropiate pun în evidență existența unor legături de hidrogen intramoleculare (indecelabi la β-c.):



Acestea se manifestă printr-o scădere a frecvenței vibrației $\nu_{c=0}$ de 10—15 cm^{-1} (neasociat cca 1710 cm^{-1}, asociat 1680, 1685 cm^{-1}).

În cazul γ-c. și δ-c. grupele funcționale sînt prea depărtate pentru a se influența reciproc, dar apar complicații legate de existența echilibrelor datorate tautomeriei inel-catenă (oxociclică). Spectrele ^1H—RMN și ^{13}C—RMN arată deplasări chimice apropiate de cele manifestate de nucleee din poziții similare față de funcțiunile simple.

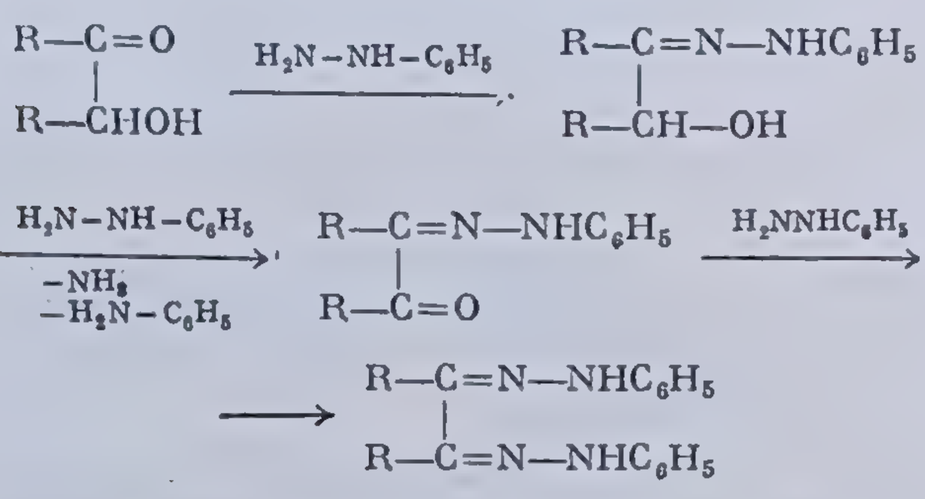
Reacții. Grupele carbonil și hidroxil din c. dau multe din reacțiile normale. Astfel, grupa carbonil poate fi hidrogenată la dioli, formează oximă, semicarbazonă, ia parte la reacția de condensare. Grupa hidroxil poate fi oxidată la dicetone. α-C. prezintă o serie de reacții specifice: sînt agenți reducători aproape la fel de puternici ca și α-hidroxialdehidele (reduc soluția Fehling și soluția amoniacală de azotat de argint); reacționează în mod caracteristic cu fenilhidrazona formînd

Tabelul 1

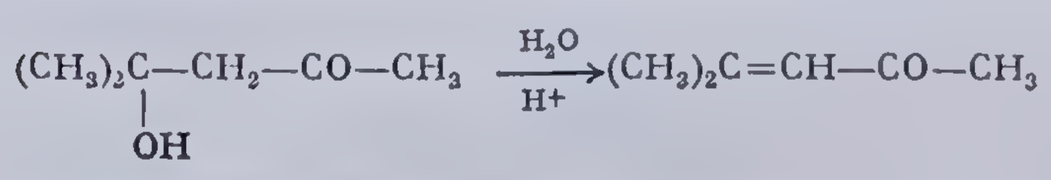
Constante fizice ale unor cetoalcooli

Structură	Denumire	p.f., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
CH_3COCH_2OH	Hidroxipropanonă (acetol, alcool pruvic)	44...45/15 mmHg	1,0824	1,4295
$CH_3CH_2COCH_2OH$	1-Hidroxibutan-2-onă	152...154/765 mmHg	1,0186	1,4200
$CH_3CHOHCOCH_3$	3-Hidroxibutan-2-onă	144/760 mmHg		1,4192
$CH_3COCH_2CH_2OH$	1-Hidroxibutan-3-onă	70...71/12mmHg	1,0233	1,435
$(CH_3)_2COHCH_2COCH_3$	2-Hidroxi-2 metilpentan-4-onă (diacetonalcool)	168/760 mmHg 61/11 mmHg	0,938	1,4213
$CH_3CHOHCH(CH_3)COCH_3$	2-Hidroxi-3-metilpentan-4-onă	76/10 mmHg	0,9704	1,4350
$CH_3CO(CH_2)_3OC_2H_5$	5-Hidroxi-pentan-2-onă (etileter)	171/763		1,4176

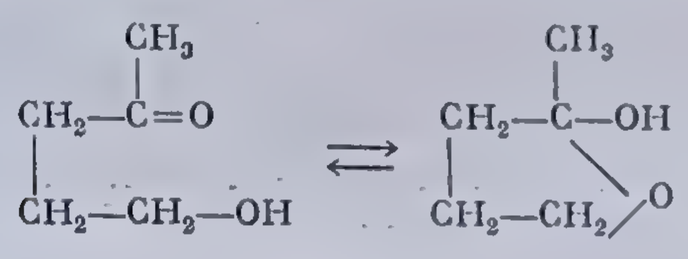
osazone :

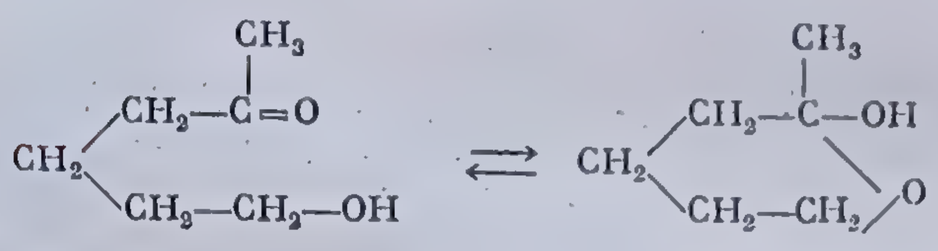


β-C. suferă uşor deshidratarea în cataliză acidă. Din diaceton-alcool se obţine, prin distilare cu acizi, oxid de mesitil :

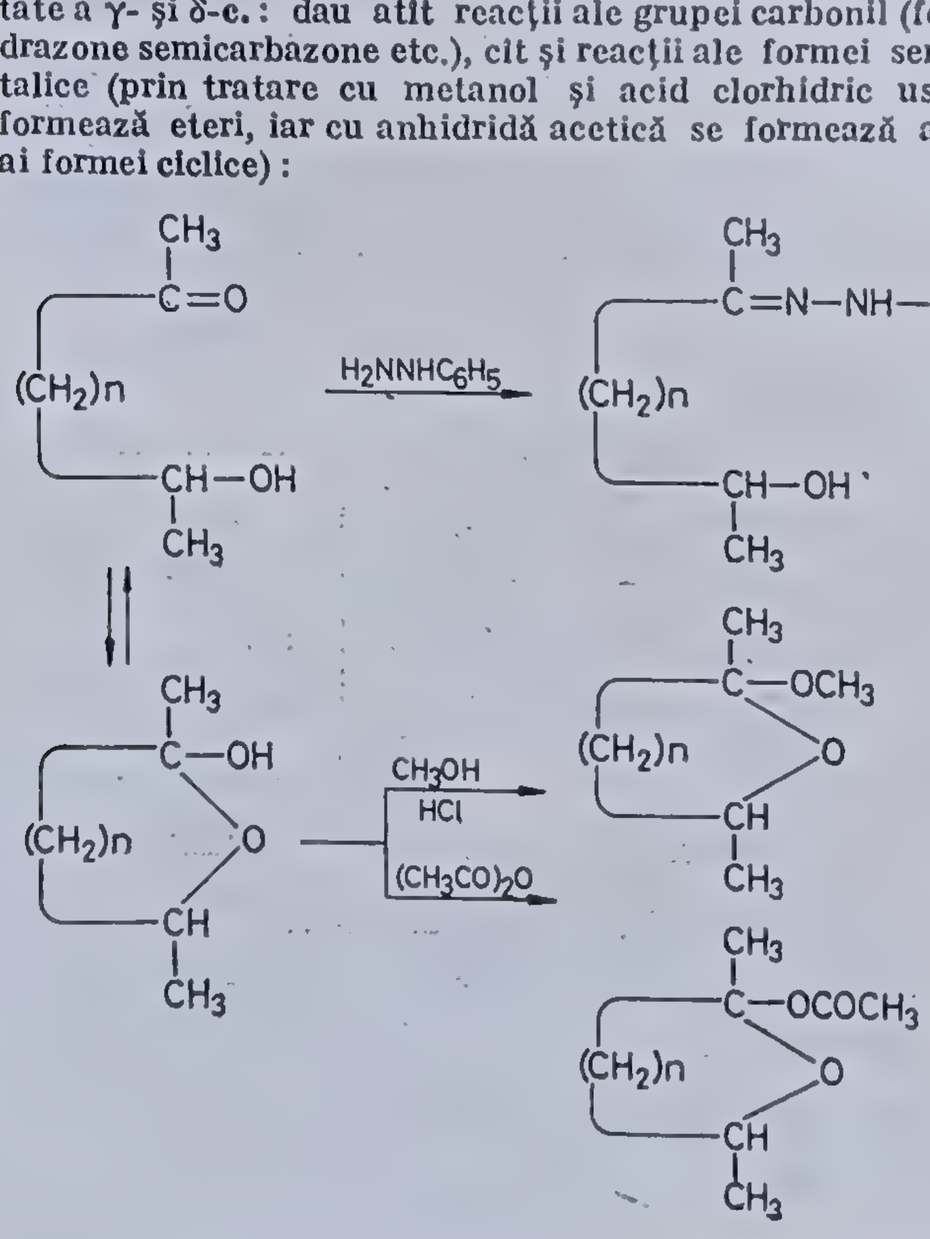


γ- şi δ-c. conţin grupele carbonil şi hidroxil în poziţii favorabile pentru formarea unor semiacetali intramoleculari, ciclici (*lactoli*) :





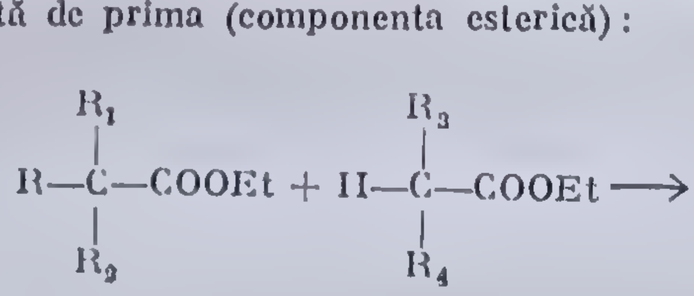
Echilibrele hidroxicetone → lactoli explică dubla reactivitate a γ- şi δ-c. : dau atît reacţii ale grupei carbonil (fenilhidrazone semicarbazone etc.), cît şi reacţii ale formei semiacetalice (prin tratare cu metanol şi acid clorhidric uscat se formează eteri, iar cu anhidridă acetică se formează acetaţi ai formei ciclice) :



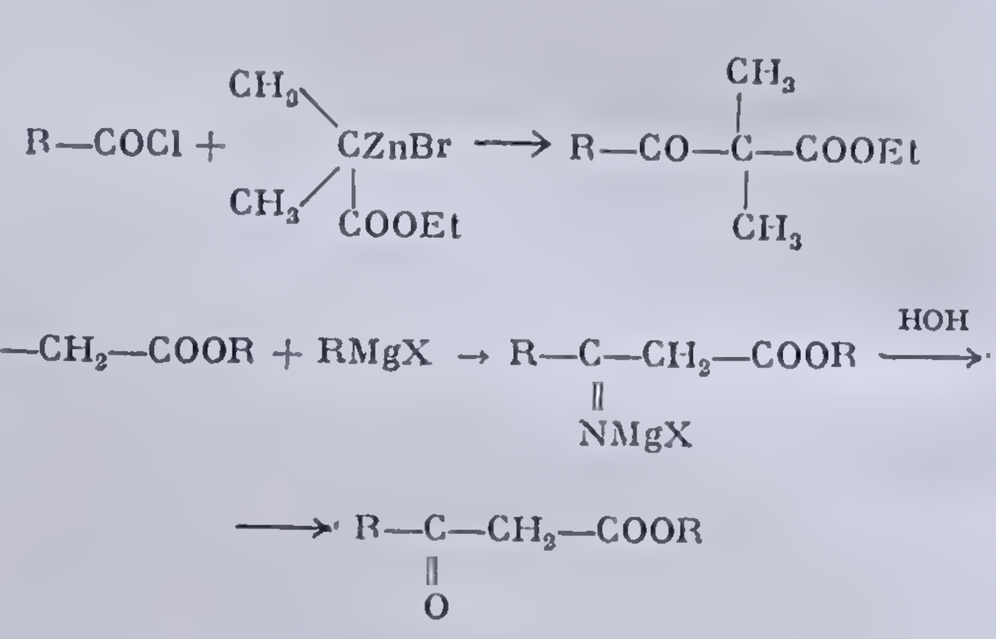
Reacţiile anterioare seamănă mult cu cele ale monozaharidelor, c. constituind modele mai simple pentru studiul reactivităţii acestora. V. şi *Aciloine*; *Benzoină*; *Celoze*; *Condensări*.

CETOESTERI, esteri ai cetoacizilor (oxoacizilor). Ca şi cetoacizii de la care provin, c. se clasifică în α-, β-, γ-C. etc., în funcţie de poziţia relativă a funcţiunilor CO şi COOR. α-C., γ-c. şi c. superiori se obţin şi manifestă o comportare asemănătoare esterilor acizilor carboxilici (v. *Cetoacizi*; *Esteri*). β-C. se deosebesc de ceilalţi compuşi din această clasă atît prin metodele de obţinere cît şi prin reactivitatea grupărilor carbonil, esterică şi metilenică din poziţia α. Diversitatea reacţiilor şi reactivitatea mare a β-c. conduc la importante utilizări ale acestora în sinteze. În cele ce urmează sînt trataţi în special β-c.

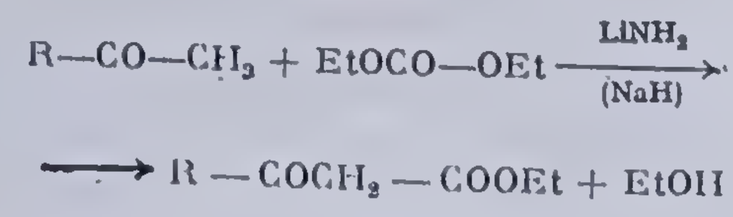
Metode de preparare. Cea mai importantă metodă de preparare a β-c. se bazează pe reacţia de condensare de esteri (Claisen, 1887) în care un ester posedînd cel puţin un atom de hidrogen în poziţia α (componentă metilenică) reacţionează în prezenţa unei baze tari cu o a doua moleculă de ester, identică sau diferită de prima (componenta esterică) :

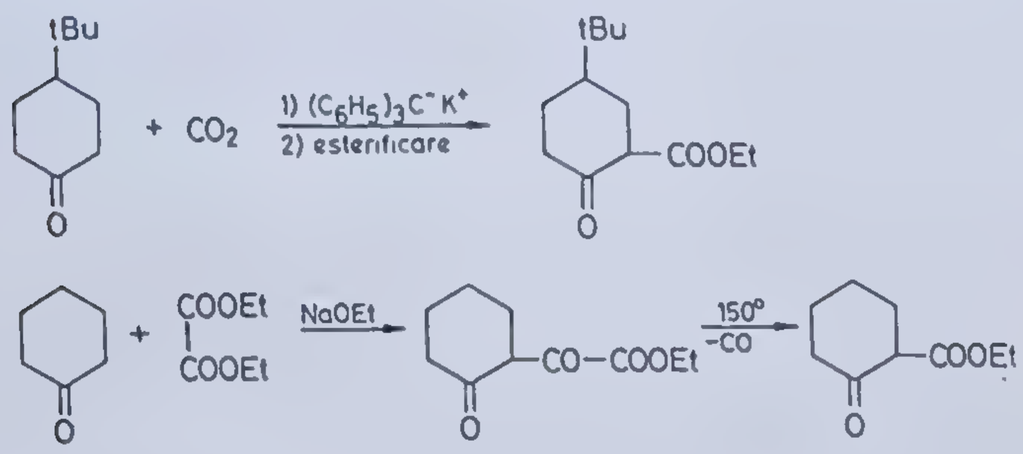


Pentru variante şi mecanismul acestei importante metode de sinteză v. *Condensări*. O altă metodă de preparare a β-c. constă în reacţia compuşilor organo metalici cu nitrili şi cloruri acide. Se folosesc esteri α-bromuraţi şi zinc (Reformatsky) sau compuşi organomagnezieni şi ester-cianacetic :

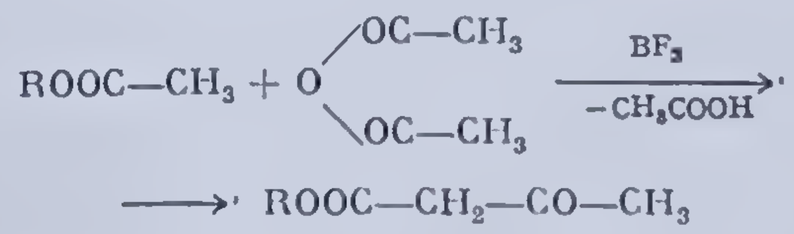


Pornind de la cetone, introducerea grupei carboxil (ester poate fi realizată în cîteva moduri diferite : prin condensare cu carbonat de etil în prezenţă de baze tari (amidură de litiu, hidrură sau etoxid de sodiu) ; prin metalare (de exemplu cu trifenilmetil-potasiu) urmată de carboxilare cu dioxid de carbon şi esterificare ; condensare cu ester oxalic urmată de decarbonilare prin piroliză :

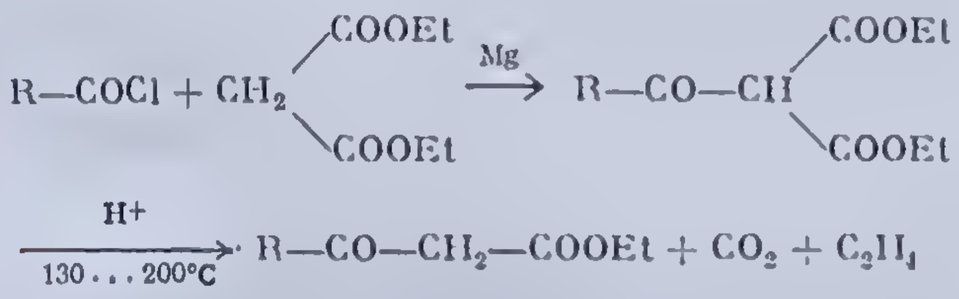




Anhidrida acetică se condensează cu esteri în prezenţa fluorurii de bor:

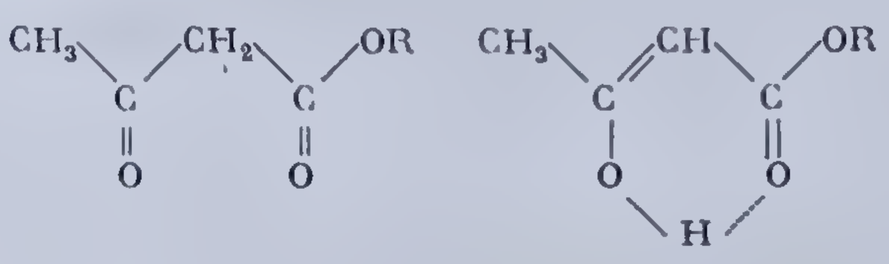


Pornind de la ester malonic se poate realiza o acilare cu cloruri acide şi apoi decarboxilarea fără hidroliză, prin încălzire la 130...250°C cu acizi sulfonici aromatici:



Pentru obţinerea industrială a esterilor acidului acetilacetic din diceten v. *Acetilacetic, acid.*

Tautomerie. Studiind acţiunea sodiului asupra acetatului de etil, Genther (1863) a observat formarea unui compus, $C_6H_{10}O_3$, care avea atît proprietăţi de acid cît şi de ester şi pe care l-a numit „acid etildiacetic". Dificultatea în formularea structurii noului compus decurgea din faptul că în unele reacţii se comporta ca şi cum ar fi avut o structură de cetonă, I (formarea de cetali, formarea acetonei la hidroliză), în timp ce alte reacţii (dizolvarea în alcalii, adiţia de brom, reacţia de culoare cu clorura ferică) pledau în favoarea unei structuri enolice, II.

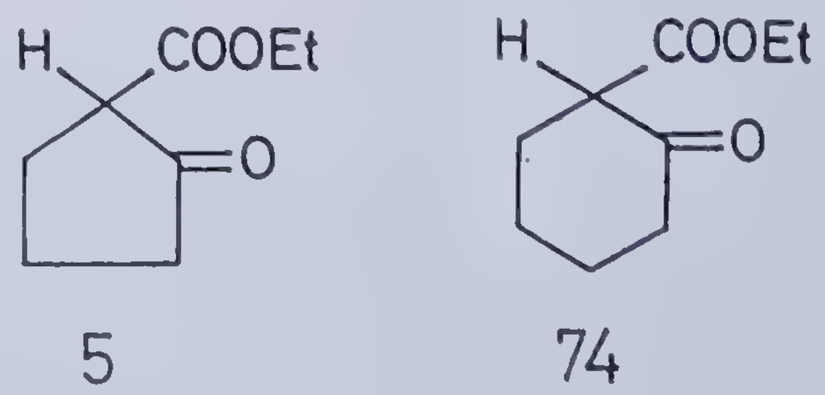


I II

Mai tîrziu s-a stabilit că în realitate există ambele substanţe (forma cetonică şi enolică) în echilibru rapid. Cu precauţiuni speciale, pentru a evita prezenţa oricăror substanţe (acizi, baze) care catalizează transformarea cetonă-enol, au putut fi separate substanţele izomere (tautomere) pure: întîi pentru acetil-dibenzoil metan (Claisen, Michael, 1906) şi apoi pentru acetil-acetat de etil (forma cetonică prin cristalizare la —78°C din alcool şi forma enolică prin acidulare cu acid clorhidric la —78°C a unei suspensii a sării de sodiu, Knorr, 1911). Separarea tautomerilor se poate realiza prin metodele fizice obişnuite (cristalizare, rectificare), cu condiţia evitării catalizatorilor. De exemplu formele tautomere ale acetilacetatului de etil au fost separate prin rectificare în vase de cuarţ (K. H. Meyer, 1912). Compoziţia de echilibru ceto-enol depinde de factori structurali şi externi (solvent, temperatură). Structura β-c. este în bună măsură favorabilă formării enolului, ca urmare a apariţiei sistemului nesaturat conjugat. Posibilitatea formării unor legături de hidrogen în forma enolică măreşte stabilitatea acestui tautomer (formula II). În sisteme ciclice în care formele enolice conţin duble legături C=C, termodinamic mai stabile, proporţia de formă enolică creşte (inel de 6) dar se reduce din cauza apariţiei unor tensiuni (inel de 5). Cifrele de sub următoarele formule indică proporţia de formă enolică în lichid, la temperatura ordinară:

$CH_3—CO—CH_2—COOEt$ $EtOCO—CH_2—CO—CH_2—COOEt$

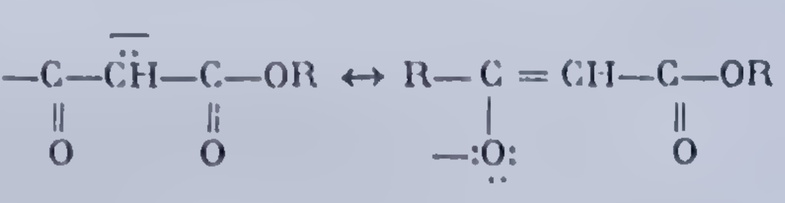
7 **17**



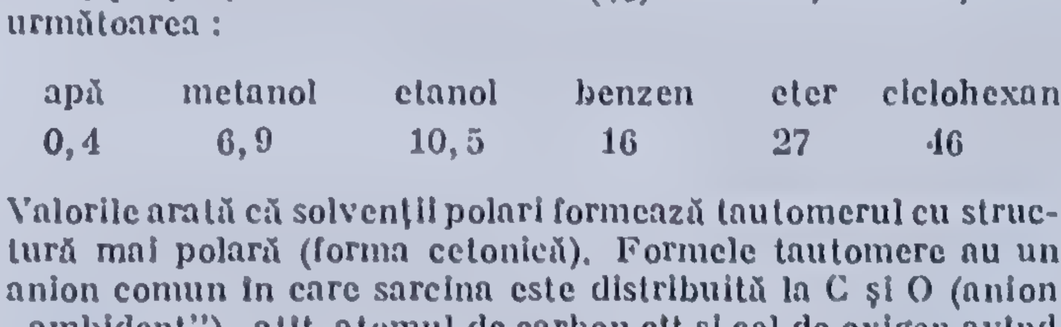
Dizolvanţii influenţează sensibil poziţia echilibrului ceto-enolic. De exemplu la acetil-acetat de etil, în soluţie diluată, la 18°C, proporţia de formă enolică (%) în diferiţi solvenţi este următoarea:

apă	metanol	etanol	benzen	eter	ciclohexan
0,4	6,9	10,5	16	27	46

Valorile arată că solvenţii polari formează tautomerul cu structură mai polară (forma cetonică). Formele tautomere au un anion comun în care sarcina este distribuită la C şi O (anion „ambident"), atît atomul de carbon cît şi cel de oxigen avînd un caracter nucleofil:



De exemplu în reacţia cu derivaţi halogenaţi poate avea loc alchilare la carbon (*C*-alchilare) sau la oxigen (*O*-alchilare). De regulă, în reacţiile cu mecanism SN_2, predomină alchilarea la carbon iar în cele cu mecanism SN_1 la oxigen:



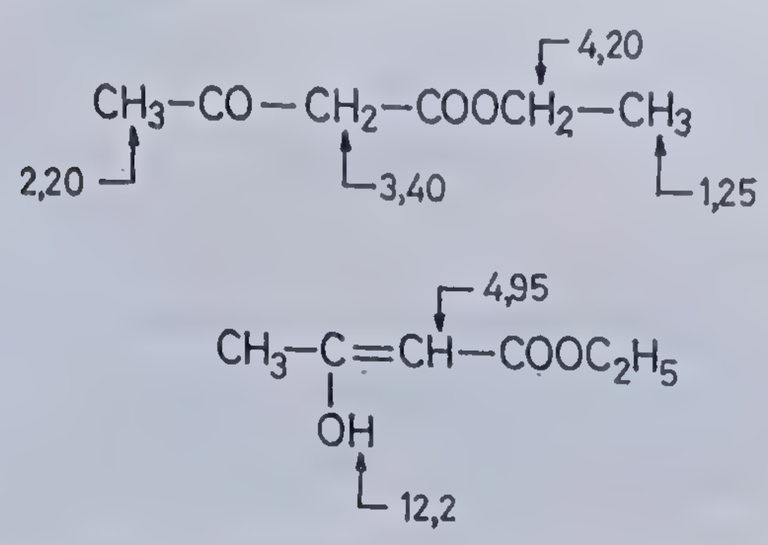
Şi reacţia de acilare cu cloruri acide poate decurge în funcţie de condiţii, la oxigen sau la carbon.

Proprietăţi fizice. **C.** sînt substanţe incolore lichide (în cazul moleculelor mai mari, solide), distilabile, cu miros plăcut, puţin solubile în apă, uşor solubile în solvenţi organici (eter, alcool).

Structura	R	p.f., °C
$CH_3—CO—COOR$	CH_3	134...137
	C_2H_5	155
$CH_3—CH_2—CO—COOR$	C_2H_5	162
$CH_3—(CH_2)_2—CO—COOR$	C_2H_5	180
$CH_3—CO—CH_2—COOR$	CH_3	169...170 (desc.)
	C_2H_5	180/755 mmHg
	n-C_4H_9	98—100/16mmHg

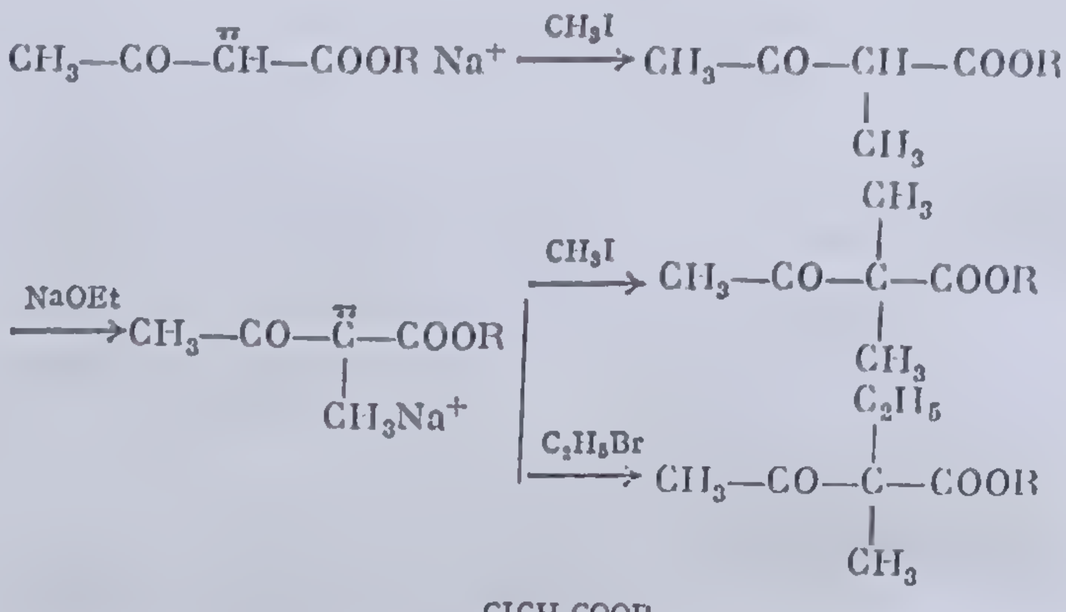
Structura	R	p.f., °C
$C_6H_{13}—CO—CH_2—COOR$	CH_3	80—81°/1,2mm Hg
$C_7H_{15}—COCH_2—COOR$	CH_3	107—109/2,8mmHg
$C_{11}H_{23}—COCH_2—COOR$	CH_3	p.t. 28,7
$CH_3—CO—CH(CH_3)—COOR$	CH_3	177
	C_2H_5	180,8/743 mmHg
$CH_3—CO—CH(C_2H_5)—COOR$	CH_3	190
	C_2H_5	198
$CH_3—CO—C(CH_3)_2—COOR$	CH_3	175
	C_2H_5	184
$CH_3—CO—C(CH_3)_2—COOR$	C_2H_5	198
$CH_3—CO—C(C_2H_5)_2—COOR$		196
$CH_3—CO—(CH_2)_2—COOR$	CH_3	205
	C_2H_5	
$CH_3(CH_2—CO—(CH_2)_2—COOR$	C_2H_5	102...107/12mmHg
$CH_3—COCH_2)_3—COOR$	C_2H_5	221...222

Pentru constante fizice ale formelor tautomere ale esterului acetil acetic v. *Acetilacetic, acid*. Spectrele IR ale β-c. diferă în mod caracteristic pentru formele enolice, cetonice sau combinații sodate. Astfel pentru acetilacetat de etil (lichid, amestec de echilibru) apar benzi la 1715 cm^{-1} datorate vibrației de întindere a legăturii C=O cetonice, la 1740 cm^{-1} (C=O din gruparea esterică), la 1650 cm^{-1} (C=O din gruparea esterică chelatizată v. forma enolică structura II) și la 1630 cm^{-1} (C=C din sistemul enolic conjugat). La tratarea cu etoxid de sodiu, cînd se formează anionul, benzile de mai sus dispar și apare o bandă la 1662 cm^{-1} datorată sistemului conjugat al anionului. În spectrul ^1H—RMN pentru forma cetonică apare semnalul protonilor din poziția α dezecranat de grupele CO și COOR ($\delta = 3{,}4$ ppm). Forma enolică prezintă semnale caracteristice la $\delta \cong 5{,}0$ (protoni din sistemul nesaturat) și $\delta \sim 10—12$ (din grupa OH). Pentru acetilacetat de etil sînt indicate pe formule, deplasările chimice, δ(ppm):

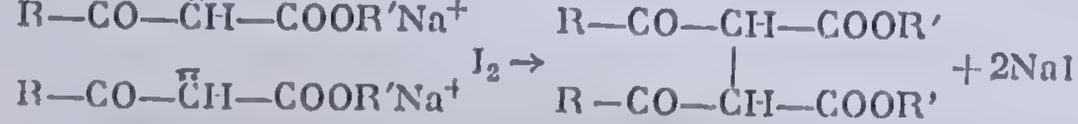


Spectrele ^{13}C—RMN prezintă pentru atomii de carbon din grupa cetonică semnale la $\delta \cong 200$ ppm, ester $\delta \cong 170$ ppm și metilen $\delta = 50$ ppm. Forma enolică se caracterizează și printr-o bandă intensă de absorbții în UV($\lambda = 245$ nm; $\varepsilon \cong 18\,000$) care poate fi utilizată pentru dozarea conținutului în tautomer enol.

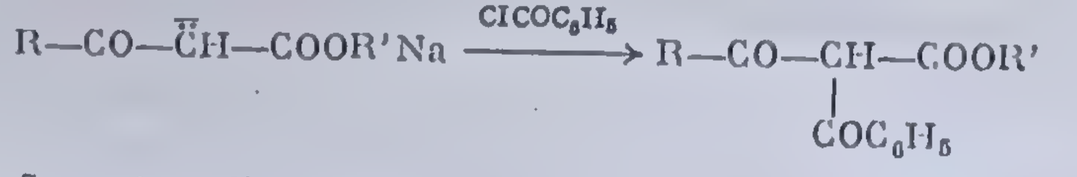
Reacții. După cum s-a menționat mai sus, în reacția β-c. în forma sodată, cu derivați halogenați care reacționează după mecanism SN_2, se produc alchilări la gruparea metilenică din poziția α. Reacția prezintă interes sub aspect preparativ deoarece conferă posibilități variate de sinteză: se poate realiza consecutiv o dublă alchilare cu reactanți identici sau diferiți; se pot utiliza derivați halogenați foarte variați (inclusiv esteri ai halogenoacizilor, nu însă derivații halogenați cu reactivitate scăzută de tipul celor aromatici):



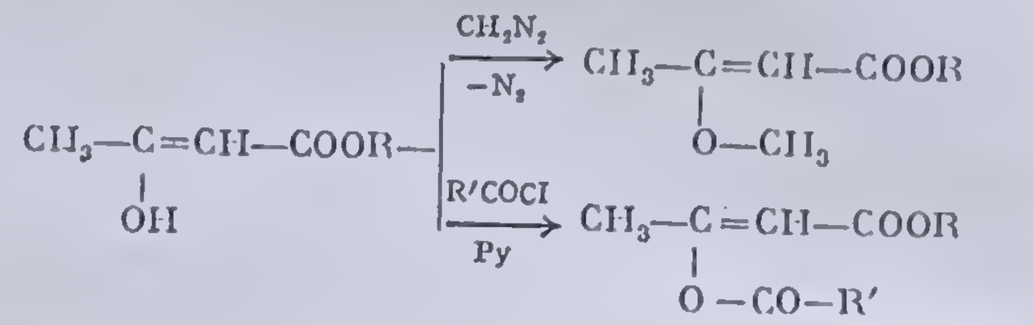
Înrudită cu aceste reacții este condensarea formei sodate a β-c. sub acțiunea iodului:



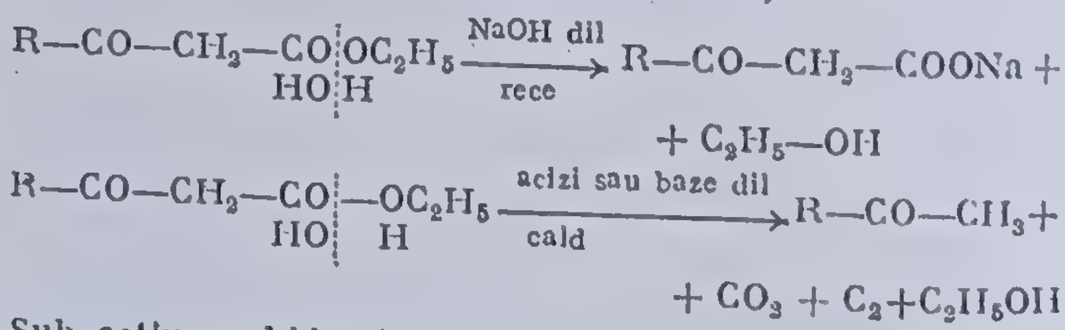
Tot de la forma sodată a β-c. se pot obține derivați acilați la carbon prin tratarea cu cloruri acide, în eter absolut:



Se poate realiza alchilarea sau acilarea și la atomul de oxigen, în forma enolică. Reacția ia predominant acest curs în condițiile unui mecanism SN_1, dar metilarea mai poate fi făcută cu diazometan iar acilarea se realizează cu cloruri acide dacă se lucrează cu β-c. nesodat în prezența piridinei:



O altă reacție a β-c. interesantă sub aspect preparativ este hidroliza. În funcție de condițiile de reacție se obțin produși diferiți. Dacă hidroliza este efectuată în condiții blinde (alcalii diluate, la rece) se obține sarea alcalină a acidului β-cetonic din care acesta din urmă poate fi pus în libertate dacă se lucrează la temperatură scăzută. Dacă hidroliza se face prin încălzire cu acizi sau alcalii diluate, atunci acidul β-cetonic suferă decarboxilarea caracteristică și conduce la cetone (de aici numele de *„scindare cetonică"*):



Sub acțiunea hidroxidului de potasiu în soluție alcoolică concentrată, la cald, β-c. se scindează în două molecule de acid (*„scindare acidă"*), reacție care este în principiu inversul

celei de formare prin condensare:

$$R{-}CO{-}\underset{KO}{\overset{|}{C}}H{-}CO{-}\underset{KO}{\overset{|}{C}}H{-}CO{-}OC_2H_5 \rightarrow R{-}COOK + CH_3{-}COOK + \underset{\underset{II}{|}}{\overset{\overset{II}{|}}{}}$$

$$+ C_2H_5OH$$

Cum reacţia de condensare este un proces reversibil poate fi realizată şi în sensul scindării β-c. prin încălzire cu alcool şi catalizator bazic:

$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOC_2H_5 + C_2H_5OH \xrightarrow{C_2H_5ONa} \longrightarrow 2CH_3{-}COOC_2H_5$$

Aplicarea acestor metode de hidroliză la substraturi obţinute prin diverse variante ale reacţiilor de alchilare sau acilare conferă posibilităţi largi de sinteză pentru acizi sau cetone. Cîteva exemple în acest sens sînt prezentate mai jos (cu a sînt indicate condiţiile pentru „*scindare acidă*", iar cu c pentru „*scindare cetonică*"):

$$CH_3{-}CO{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}COOR \xrightarrow{\begin{cases} a \\ c \end{cases}} \begin{cases} \rightarrow CH_3COOH + CH_3CH_2COOH + ROH \\ \quad \text{acid propionic} \\ \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH_2CH_3 + CO_2 + ROH \\ \quad \text{metil-etil-cetonă} \end{cases}$$

$$CH_3{-}CO{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{-}COOR \xrightarrow{\begin{cases} a \\ c \end{cases}} \begin{cases} \rightarrow CH_3COOH + (CH_3)_2CHCOOH + ROH \\ \quad \text{acid izobutiric} \\ \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH(CH_3)_2 + CO_2 + ROH \\ \quad \text{izopropil metil-cetona} \end{cases}$$

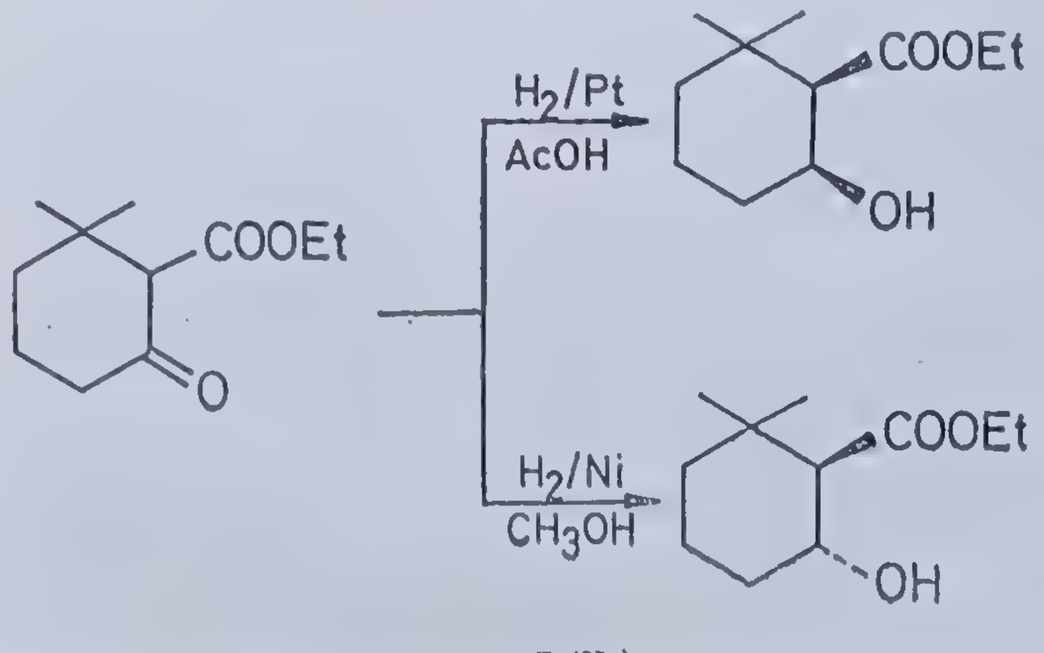
$$CH_3{-}CO{-}\underset{\underset{CH_2{-}COOR}{|}}{CH}{-}COOR \xrightarrow{\begin{cases} a \\ c \end{cases}} \begin{cases} \rightarrow CH_3COOH + HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH + 2ROH \\ \quad \text{acid succinic} \\ \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH + CO_2 + 2ROH \\ \quad \text{acid levulic} \end{cases}$$

$$\begin{matrix} CH_3{-}CO{-}CH{-}COOR \\ \quad\quad | \\ CH_3{-}CO{-}CH{-}COOR \end{matrix} \xrightarrow{c} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3{-}CO{-}CH_2 \\ \quad\quad | \\ CH_3{-}CO{-}CH_2 \\ \text{acetonil acetona} \end{matrix} + 2CO_2 + 2ROH$$

$$CH_3{-}CO{-}\underset{\underset{COC_6H_5}{|}}{CH}{-}COOR \xrightarrow{c} \longrightarrow CH_3{-}CO{-}CH_2COC_6H_5 + CO_2 + ROH$$

benzoilacetona

Reducerea c. poate fi realizată pe mai multe căi, conducînd la produşi diferiţi. Prin hidrogenare catalitică se obţin esteri ai hidroxiacizilor (reacţia poate decurge stereoselectiv în funcţie de natura catalizatorului); în condiţiile reacţiei Clemmensen (zinc amalgamat şi acid clorhidric) se formează alcanul cu un atom de carbon mai puţin; reducerea cu hidrura de litiu aluminiu conduce la 1,3-dioli:



$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOEt \xrightarrow[HCl]{Zn(Hg)} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$$

$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOEt \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$$

Grupa carbonil cetonică dă reacţii normale de adiţie nucleofilă (HCN); condensare cu amoniac, hidroxil amină şi hidrazină. Produşii formaţi dau uneori transformări subsecvente ca urmare a structurii specifice a β-c. Astfel imina rezultată prin condensarea cu amoniac se transformă practic complet în forma enaminică tautomeră (esterul β-aminocrotonic); dicloroderivatul elimină spontan hidracid formînd compusul nesaturat, mai stabil; oxima şi fenilhidrazona se ciclizează la combinaţiile heterociclice corespunzătoare (metilizoxazolona şi metil-fenil-pirazolonă:

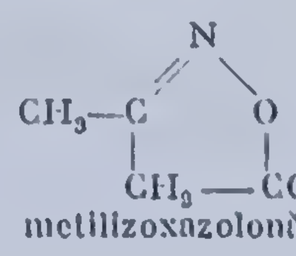
$$CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}COOR \xrightarrow{HCN} CH_3{-}\underset{\underset{CN}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}{-}COOR$$

$$CH_2{-}CO{-}CH_2{-}COOR \xrightarrow{PCl_5} [CH_3{-}CCl_2{-}CH_2{-}COOR] \xrightarrow{-HCl} \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{=}CH{-}COOR$$

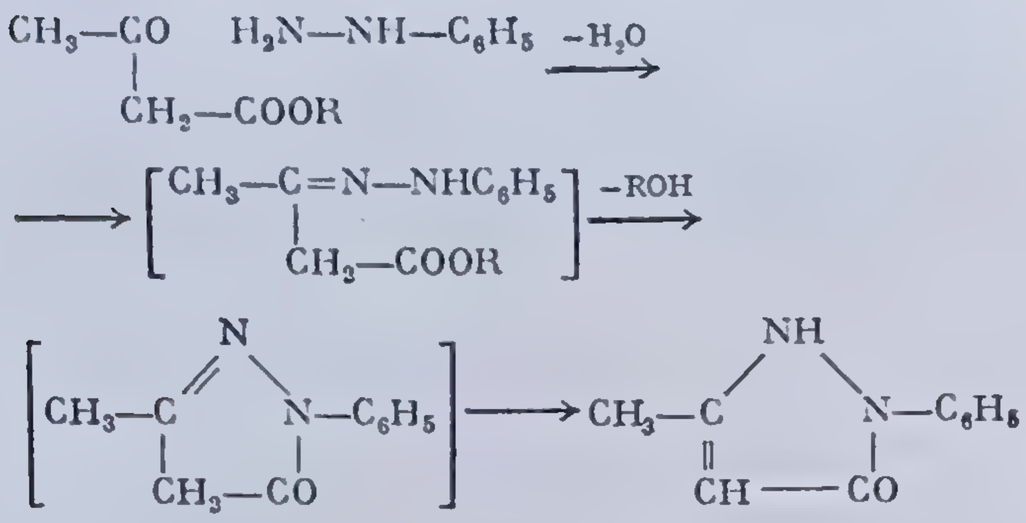
$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOR \xrightarrow{NH_3} CH_3{-}\underset{\underset{HO}{|}}{\overset{\overset{NH_2}{|}}{C}}{-}CH_2{-}COOR \xrightarrow{-H_2O} \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}CH_2{-}COOR \rightleftharpoons CH_3{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}{=}CH{-}COOR$$

(ester β-aminocrotonic)

$$\begin{matrix} CH_3{-}CO \\ \quad | \\ CH_3{-}COOR \end{matrix} \quad H_2N{-}OH \xrightarrow{-H_2O} \left[\begin{matrix} CH_3{-}C{=}NOH \\ \quad\quad | \\ CH_3{-}COOR \end{matrix}\right] \xrightarrow{-ROH}$$

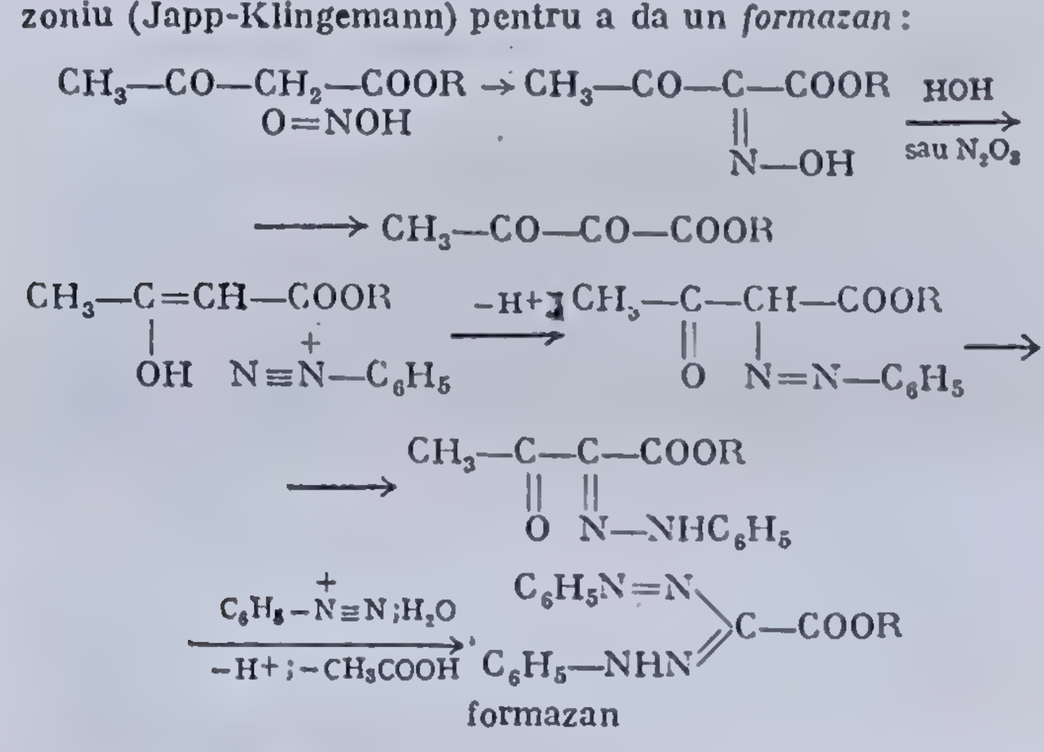


metilizoxazolonă



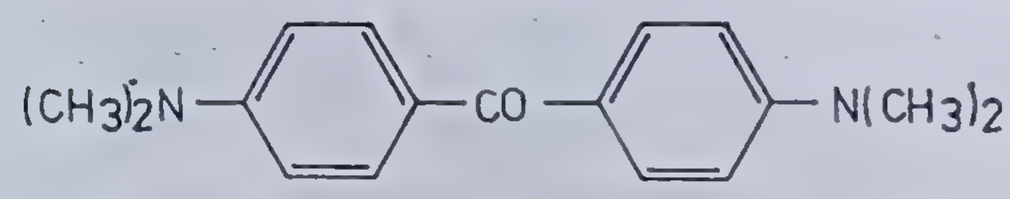
metil-fenil-pirazolona

Gruparea metilen din poziţia α a β-**c.** este deosebit de reactivă datorită efectului acidifiant al celor două grupări vecine. În afară de reacţiile de alchilare şi acilare care au fost deja menţionate, mai poate da reacţia de condensare cu acid azotos (se formează izonitrozoderivaţi din care prin tratare cu trioxid de azot se formează esteri ai dicetoacizilor) sau cu săruri de diazoniu care conduc în primă instanţă la o fenilhidrazonă ce poate reacţiona cu încă un mol de sare de diazoniu (Japp-Klingemann) pentru a da un *formazan*:

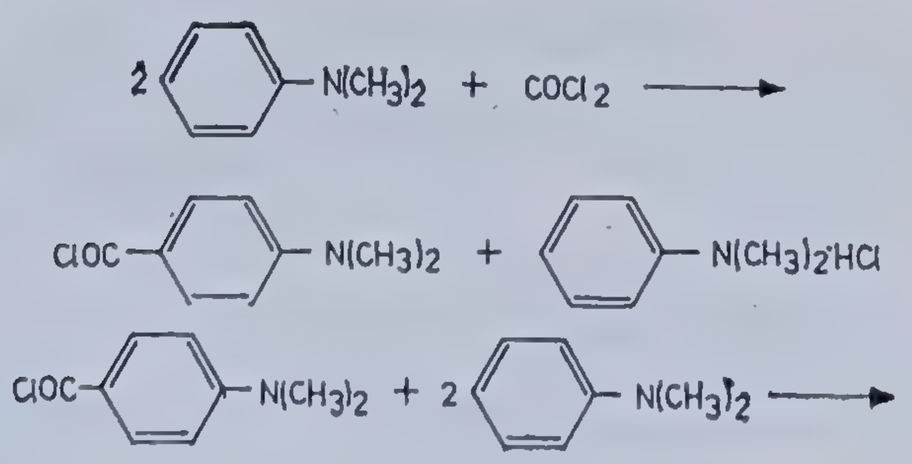


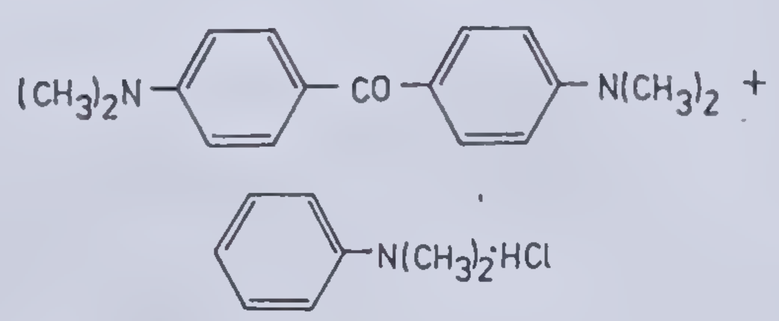
formazan

CETONA LUI MICHLER (tetrametildiaminobenzofenona), $C_{17}H_{20}ON_2$, masa molec. 268, cristale argintii sau foiţe aurii, p.t. 179°C, p.f. 360°C (cu desc.):

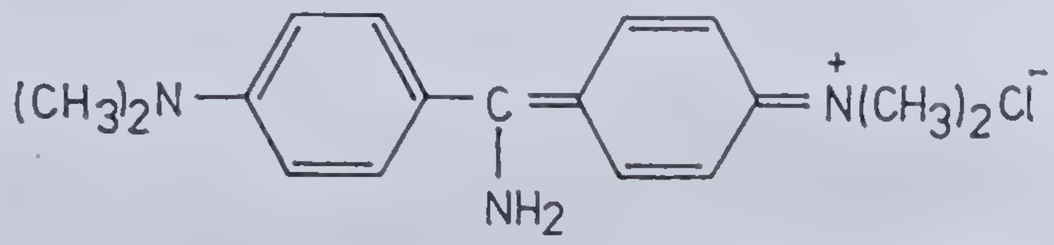


Greu solubilă în apă, alcool, solubilă în benzen la cald, în soluţii apoase acide. **C. lui M.** se obţine prin acţiunea fosgenului asupra *N*,*N*-dimetilanilinei în exces, în prezenţa unui agent de condensare ($ZnCl_2$). Procesul decurge în două stadii: iniţial se formează o clorură acidă care ulterior reacţionează cu încă un mol de dimetilanilină. Acidul clorhidric degajat este blocat de excesul de dimetilanilină sub formă de clorhidrat:





La reducerea **c. lui M.** cu Na în alcool se formează tetrametildiaminobenzhidrolul lui Michler. Cu amoniacul, **c. lui M.** formează un colorant galben-Auramina,



iar cu *N*-*N*-dimetilanilina în prezenţă de $POCl_3$ sau PCl_3 se obţine colorantul cristal-violet. Condenseză cu numeroase amine aromatice, formînd coloranţi trifenilmetanici (v. *Coloranţi*). Cu Na în benzen formează derivaţi de Na, care reacţionează cu substanţe ce au grupe metil sau metilenice cu formare de carbinoli. De exemplu, cu toluenul formează benzil-4,4-tetrametildiaminodifenilcarbinolul. **C. lui M.** se utilizează la fabricarea coloranţilor trifenilmetanici.

Bibl.: Fierz David, H.E., Blangey, L., *Grundlegende operationen der farbenchemie*, Wien. Springer Verlag, 1952; Spiladis, A., *Intermediari organici în industria coloranţilor*, Bucureşti, C.D.I.Ch., 1970; Floru, L., Urseanu, F., *Chimia şi tehnologia intermediarilor aromatici şi a coloranţilor organici*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.

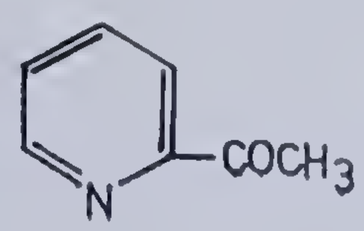
CETONE, clasă de compuşi organici cu formula generală

conţinînd o grupă carbonil de care se leagă doi radicali organici alchil sau aril, identici sau diferiţi. Atomul de carbon carbonilic poate face parte dintr-un ciclu (ca în ciclanone).

Nomenclatură

Denumirea sistematică a **c.**, conform regulilor de nomenclatură IUPAC, se face în seria alifatică şi aliciclică prin adăugarea sufixului onă la numele hidrocarburii părinte, indicîndu-se printr-o cifră poziţia grupei carbonil. În literatura mai veche, sufixul onă se utiliza la numele unor **c.** simple alifatice, ataşîndu-se la rădăcina numelui acidului carboxilic din care se prepara **c.** respectivă prin distilarea sărurilor (ex. acetona). La numeroase **c.** alifatice-aromatice numele se construieşte adăugînd sufixul „fenonă" (pentru derivaţi ai benzenului, din *fen*, denumirea veche a benzenului, şi *onă*) sau „naftonă" (pentru derivaţi ai naftalinei) la rădăcina acidului alifatic corespunzător, ca în acetofenonă = fenil metil cetonă, $C_6H_5COCH_3$. La fel s-a format şi numele benzofenonă pentru difenil cetonă, $C_6H_5COC_6H_5$. Un al doilea procedeu de nomenclatură îl reprezintă denumirile radicalice cu care se numesc cei doi radicali ataşaţi la grupa carbonil şi se adaugă cuvîntul **c.** Denumirile radicalice sînt utile pentru **c. mixte**; numele compusului se scrie despărţit.

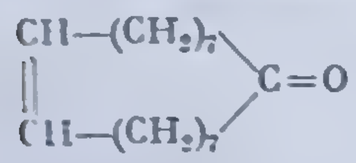
A treia variantă este denumirea funcţiei carbonil cetonice prin prefixele **ceto** sau **oxo**, în special la compuşii polifuncţionali cu funcţiuni mixte (α-cetobutiraldehidă, CH_3CH_2COCHO). **C.**, în special din seria carbo- şi heterociclică, mai pot fi denumite prin radicalul acid corespunzător (α-acetilpiridină,



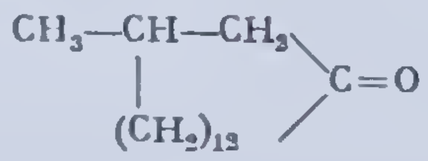
,diacetil, $CH_3COCOCH_3$).

Stare naturală

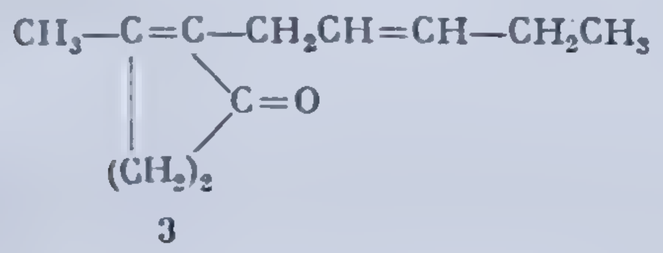
Unii compuşi din clasa c., în special ciclanonele, se găsesc în stare naturală în anumite uleiuri esenţiale şi ceruri. Printre cele mai cunoscute, datorită mirosului specific şi utilizărilor în parfumerie, sînt *cibetona* 1, secretată de pisica de Cibet (*Viverra Cibeta*), *muscona* 2, secretată de mosc (*Moschus moschiferus*) şi *jasmona* 3, compusul aromat al uleiului de iasomie (*Jasminum grandiflorum*):



1



2



3

Preparare

1) Oxidări. Cicloalcanii se oxidează cu aer în fază lichidă la cca 100°C sub presiune, în prezenţă de săruri de metale tranziţionale solubile în hidrocarburi (stearat sau naftenat de cobalt sau mangan). Ciclohexanul formează ciclohexanonă şi ciclohexanol în proporţii aproximativ egale. Hidrocarburile aromatice cu catenă laterală se oxidează selectiv în poziţie benzilică. Acetofenona se prepară industrial prin oxidarea etilbenzenului. Oxidarea se poate face cu aer în prezenţă de catalizatori (naftenaţi de Pb, Mn, Zn, Co sau oxizi din grupa fierului) sau cu agenţi oxidanţi ca acidul cromic, acidul azotic, peracizi. Alchenele se oxidează la c. sau aldehide în prezenţa unei soluţii apoase de clorură de paladiu (procedeul Wacker, în care Pd(II) + Cu(II) acţionează catalitic). Alchenele terminale formează metil cetone, etena dă acetaldehidă, iar alchenele 1,2-disubstituite pot conduce la amestecuri de compuşi carbonilici. Prin oxidarea cu ozon, alchenele disubstituite la acelaşi atom de carbon al dublei legături formează c. Oxidarea alcoolilor secundari la c. se efectuează prin următoarele procedee: dehidrogenare catalitică, procese redox şi oxidarea cu agenţi oxidanţi. Dehidrogenarea catalitică reprezintă un procedeu important preparativ la scară industrială. Procesul este endoterm în timp ce oxidarea parţială cu aer a alcoolilor secundari este un proces exoterm. De aceea, reacţia se conduce în prezenţa unei cantităţi controlate de aer care să menţină temperatura de reacţie optimă. Catalizatorii de dehidrogenare cei mai utilizaţi sînt cuprul, aliajul de cupru-zinc, argintul, oxidul de zinc. Oxidarea alcoolilor secundari cu oxigen la temperatura camerei se face în prezenţă de platină, cu dezavantajul unor timpi de reacţie lungi şi al unui consum ridicat de catalizator. Procedeul se caracterizează printr-o selectivitate remarcabilă. Astfel, neoinozitolul se oxidează doar la grupa OH axială şi formează mioinozoza. Prin reacţie cu oxigen sub presiune la temperaturi peste 120°C, alcoolii secundari formează hidroperoxizi care se descompun la c. La alcoolii inferiori (C_3—C_6), procesul este autocatalitic, iar la cei superiori se utilizează un hidroperoxid drept iniţiator. Ca produs secundar se obţine peroxid de hidrogen cu randament practic cantitativ (procedeul Shell). Reacţia de oxidare Oppenauer este un proces redox prin care alcoolii secundari sînt transformaţi în c. în prezenţa unui trialcoxid de aluminiu şi a unei alte c. cu rol de acceptor de hidrogen. Reacţia are loc în condiţii foarte blînde şi nu afectează alte grupe sensibile la oxidare (duble sau triple legături). În mod obişnuit se utilizează *t*-butoxidul sau izopropoxidul de aluminiu, iar ca acceptori de hidrogen acetonă, ciclohexanonă sau *p*-benzochinonă. Agenţii oxidanţi cei mai utilizaţi pentru oxidarea alcoolilor secundari la c. sînt compuşi ai cromului: dicromat de potasiu sau sodiu în acid sulfuric (reactivul Beckmann: $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$; reactivul Killiani: $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$; reactivul Pelletier: $CrO_3 + H_2SO_4$) sau în acid acetic, reactivul Jones ($CrO_3 + H_2SO_4$ în acetonă), complexul acid cromic-piridină (reactiv Sarett), cromatul de di-*t*-butil. Grupele hidroxil secundare în poziţie alilică sau benzilică se oxidează selectiv în condiţii blînde în mediu neutru cu dioxid de mangan activat. Alţi agenţi oxidanţi utilizaţi pentru conversia alcoolilor secundari la c. sînt: permanganatul de potasiu în mediu neutru sau slab bazic, sărurile de fier (III), cupru (II), argint, peroxid de nichel, oxizi de bismut (III), ruteniu (VIII), osmiu (VIII), dioxid de seleniu etc. 1,2—Diolii formează prin oxidare compuşi carbonilici, aldehide sau c., în funcţie de structura diolului. Oxidarea se face cu tetraacetat de plumb (Criegee, 1931) sau cu acid periodic (Malaprade, 1928).

2) Hidroliza compuşilor *gem*-dihalogenaţi (Hal = Cl, Br, I) după schema:

$$RCHal_2R' + 2H_2O \rightarrow RCOR' + 2HHal$$

are loc cu randamente bune doar în sistemele în care atomii de halogen sînt activaţi de grupele învecinate. Reacţia este catalizată de acizi sau baze.

3) Adiţia apei la alchine conduce, datorită efectelor electronice de orientare, la c. (cu excepţia acetilenei, C_2H_2, care dă acetaldehidă). Alchinele terminale, RC ≡ CH, formează metil cetone, $RCOCH_3$, pe cînd alchinele disubstituite formează amestecuri de izomeri. Procesul este catalizat de săruri de mercur (II) sau de taliu (III) şi de acizi.

4) Acizii şi derivaţii lor funcţionali sînt transformaţi în c. prin reacţia cu diverşi compuşi organometalici. Reacţia halogenurilor de acil are loc după schema:

$$RCOHal + R'M \rightarrow RCOR' + MHal$$

Această metodă are avantajul de a forma compuşi cu structuri bine definite. Procedeul a fost aplicat prima dată de Freund (1861) cu derivaţi de dialchilzinc:

$$2\ H_3C—COCl + (CH_3)_2Zn \rightarrow 2\,CH_3COCH_3 + ZnCl_2$$

Cei mai utilizaţi sînt compuşii organocadmici (Gilman şi Nelson, 1936, cunoscută ca metodă preparativă sub numele de metoda Cason) deoarece prezintă avantajul de a nu reacţiona în continuare cu c. formată şi pe de altă parte nu sînt inflamabili la aer. Se mai pot utiliza compuşi organoaluminici (în special diclorură sau sesciclorură de alchilaluminiu), în general mai uşor accesibili. Compuşii organomagnezieni (Grignard) sînt utilizaţi în mică măsură deoarece reacţionează în continuare cu c. pînă la carbinoli terţiari. În general, în cazul compuşilor organomagnezieni se lucrează la —10...—15°C, prin adăugare inversă, menţinînd permanent un exces de clorură acidă. În fine, se mai utilizează diorganocupraţi de litiu (Corey).

Compuşii organolitici şi magnezieni reacţionează cu acizii carboxilici sau sărurile lor:

$$RCOOH \xrightarrow[-R'H]{R'M} RCOOM \xrightarrow{R'M} RR'C(OM)_3 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow RCOR' + 2\,MOH$$

Anhidridele ciclice se transformă în acizi cetocarboxilici prin tratare cu compuşi organometalici:

Compușii organomagnezieni reacționează la temperaturi scăzute (—10...—70°C) cu adăugare inversă, în exces de anhidridă. Se pot utiliza și compuși organocadmici, dar cu randamente mai scăzute.
Esterii formează metil cetone prin metoda Corey care constă în tratarea cu dimsilsodiu în dimetilsulfoxid (DMSO), urmată de reducerea cu amalgam de aluminiu în tetrahidrofuran (THF):

$$RCOOR' + CH_3SOCH_2^-Na^+ \xrightarrow{DMSO} \rightarrow RCOCHSOCH_3Na^+ + R'ONa + (CH_3)_2SO$$

$$RCOCHSOCH_3Na^+ \xrightarrow{H_2O} RCOCH_2SOCH_3 \xrightarrow{Al(Hg)/THF} RCOCH_3$$

Ortoesterii reacționează cu compușii organomagnezieni, formînd intermediar cetali, care hidrolizează la c. respectivă:

$$RC(OR')_3 + R''MgX \rightarrow RR''C(OR')_2 \xrightarrow{H_2O} RR'CO + 2\,R'OH$$

Amidele *N,N*-disubstituite reacționează cu compușii organometalici, ca și clorurile acide. Diferența constă în faptul că produsul de adiție organomagnezian este stabil și formează c. numai după hidroliză:

$$RCONR'_2 + R''MgX \rightarrow RR''C(OMgX)NR'_2 \xrightarrow[HCl]{H_2O} \rightarrow RR''CO + MgXCl + R'_2NH^+Cl^-$$

Nitrilii reacționează cu compușii organomagnezieni formînd cetimine care prin hidroliză acidă formează c. (metoda Blaise, 1901):

$$RCN + R'MgX \rightarrow RR'C=NMgX \xrightarrow{H_2O} RR'C=NH \xrightarrow{H_2O} \rightarrow RR'CO + NH_3$$

5) Piroliza sărurilor metalice ale acizilor carboxilici reprezintă o metodă mai veche de sinteză a c. (Wislicenus, 1885). Se lucrează mai ales cu săruri de calciu și bariu, deși s-au utilizat și săruri de Fe, Th, Zn.

$$(CH_3COO)_2Ca \rightarrow CH_3COCH_3 + CaCO_3$$

Randamentele depind de natura metalului și mai ales de temperatura cuprinsă între 300 și 600°C. Prin această metodă se pot obține nu numai c. simetrice ci și c. mixte prin piroliza unui amestec de două săruri, în acest caz rezultînd însă un amestec de trei c. Cetodecarboxilarea se poate realiza și catalitic, plecînd de la acizi carboxilici în fază gazoasă, în sistem continuu, pe catalizatori metalici și oxidici din grupa IV (oxizi de toriu, titan, zirconiu, ceriu etc.), la temperaturi de 450...480°C (Squibb, 1885):

$$2RCOOH \rightarrow R_2CO + CO_2 + H_2O$$

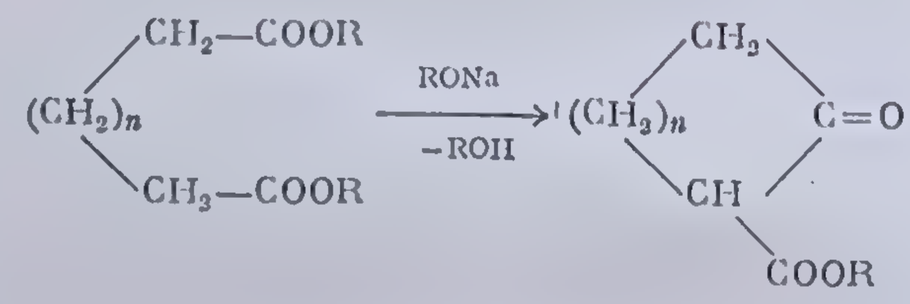
La cetonizarea acizilor superiori în fază lichidă se utilizează fier fin mărunțit și se lucrează la cca 300°C. În mod analog se pot „cetoniza" și alcoolii alifatici primari sau secundari cu mai mult de doi atomi de carbon, în fază de vapori la 400...500 °C, la presiune redusă, pe catalizatori oxidici. *n*-Butanolul formează di-*n*-propil cetona pe catalizator de $ZnO + Fe_2O_3$. Prin distilarea uscată a sărurilor de calciu ale acizilor dicarboxilici se formează c. ciclice cu un atom de carbon mai puțin. Datorită tensiunii ciclurilor mici, procedeul se poate aplica la sinteza de ciclanone cu cel puțin 5 atomi de carbon. Acizii alifatici 1,4- sau 1,5-dicarboxilici (adipic, pimelic) prin încălzire cu anhidridă acetică formează anhidride polimere care la distilare elimină dioxid de carbon și conduc în final la ciclopentanonă sau, respectiv, ciclohexanonă (procedeul Blanc, 1907).

6) Condensarea aciloinică, dimerizarea reductivă a derivaților acizilor carboxilici, conduce la formarea de aciloine (α-hidroxicetone). Reacția are loc atît cu cloruri acide, cît mai ales cu esteri, prin tratare cu sodiu metalic. Reacția se efectuează în eter etilic sau hidrocarburi alifatice sau aromatice ca solvent:

$$2C_3H_7COOEt \xrightarrow[2.2H^+]{1.4Na} \begin{matrix} C_3H_7—C—ONa \\ \| \\ C_3H_7—C—ONa \end{matrix} \xrightarrow[(H_2O)]{H^+} \begin{matrix} C_3H_7—C=O \\ | \\ C_3H_7—CHOH \end{matrix}$$

Procedeul are numeroase aplicații la sinteza aciloinelor ciclice, în special pentru construirea ciclurilor medii C_8—C_{11}, utilizînd ca substrat esteri ai acizilor dicarboxilici. De asemenea condensarea aciloinică se utilizează la sinteza ciclofanilor din seria aromatică sau heterociclică.

7) Un procedeu de ciclizare prin care rezultă β-cetoesteri ciclici este condensarea Dieckmann (1894). Reacția este o condensare intramoleculară a esterilor acizilor dicarboxilici în mediu bazic:

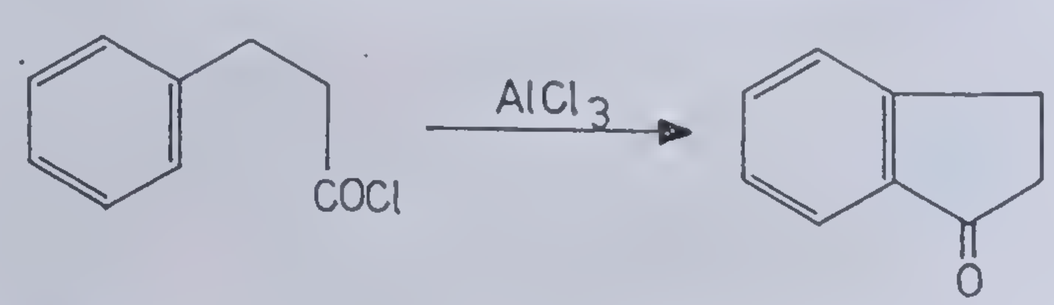


Rezultatele cele mai bune se obțin cu hidrură de sodiu ca agent de condensare în eter etilic sau solvenți aromatici, însă se pot utiliza și alcoxizi alcalini sau amiduri alcaline.
8) Acilarea Friedel—Crafts (1877) reprezintă principala metodă de sinteză a c. aromatice și constă în tratarea compușilor aromatici, ArH, cu un agent de acilare, în prezența unor acizi de tip Lewis, în special clorură de aluminiu:

$$RCOCl + ArH \xrightarrow{AlCl_3} RCOAr + HCl$$

$$(RCO)_2O + ArH \xrightarrow{AlCl_3} RCOAr + RCOOH$$

Ca substraturi aromatice se pot folosi atît compuși carbocît și heterociclici, care pot conține diverși substituenți. Substituenții donori facilitează reacția de acilare, ca și în alte substituții aromatice electrofile, și orientează substituția cu precădere în poziția *para*. De obicei, se realizează doar monoacilarea, deoarece grupa acil, cu caracter atrăgător de electroni, inhibă substituția ulterioară. Ca agenți de acilare se utilizează de obicei halogenuri de acil și anhidride, dar și imidocloruri, rodanuri de acil sau chiar acizi carboxilici. În cazul halogenurilor de acil, reactivitatea variază în ordinea F > Br > Cl. Clorurile acizilor aromatici cu grupa carboxil în catena laterală pot reacționa intramolecular. Astfel, clorura acidului hidrocinamic formează prin acilare indanonă:



Drept catalizatori, pe lîngă halogenurile de aluminiu se mai pot folosi la substraturile mai reactive și clorura de zinc, acidul sulfuric sau acidul polifosforic. Cantitatea de catalizator necesară cînd se lucrează cu cloruri acide este ceva mai mare de un mol/mol de RCOCl, iar cu anhidride sînt necesari 2 moli de catalizator/mol de $(RCO)_2O$.

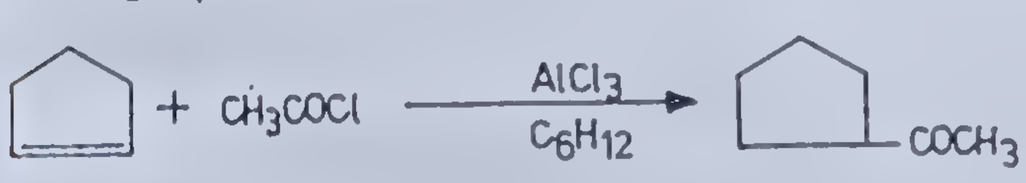
Reacţia se efectuează de obicei în soluţie de sulfură de carbon, nitrobenzen (acesta din urmă numai la temperaturi de 100°C, deoarece peste 130°C formează amestecuri explozive în prezenţă de $AlCl_3$), clorură de metilen sau clorobenzen. În unele cazuri, solventul are un rol determinant în orientarea acilării: antracenul formează cu clorura de acetil 9-acetilantracen în sulfură de carbon şi un amestec de 1- şi 2-acetilantracen în nitrobenzen. La fel, naftalina se acilează în poziţia 1 în solvenţi nepolari şi în poziţia 2 în solvenţi polari.

Alchenele şi cicloalchenele adiţionează cloruri acide în prezenţă de catalizatori Friedel—Crafts ($ZnCl_2$, $AlCl_3$) şi formează β-clorocetone sau c. nesaturate prin eliminare de acid clorhidric (Kondakov, 1892):

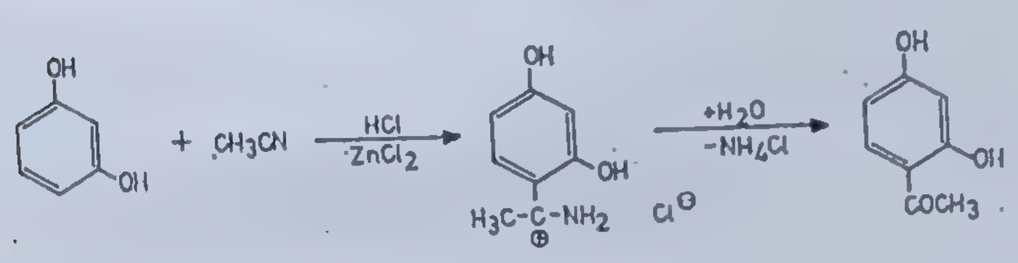
$$CH_3CH=CH_2 + CH_3COCl \rightarrow CH_3CHClCH_2COCH_3 \xrightarrow[-HCl]{} \rightarrow CH_3CH=CHCOCH_3$$

Izobutena se acilează cu doi moli de clorură de acetil în prezenţă de clorură de aluminiu sau de clorură de zinc şi formează săruri de 2,4,6-trimetilpiriliu (Balaban şi Neniţescu, 1959).

Dacă acilarea alchenei se face în prezenţa unui exces de $AlCl_3$ într-un solvent hidrocarbonat saturat (ciclohexan, eter de petrol), rezultă c. saturate; solventul furnizează doi atomi de hidrogen (Neniţescu, Ciorănescu, Cantuniari, 1932):



Substraturile aromatice sau heterociclice foarte reactive reacţionează cu nitrilii în prezenţă de acid clorhidric sau de catalizatori Friedel-Crafts, formînd imine care prin hidroliză se transformă în c. (metoda Hoesch, 1915). Metoda s-a aplicat în special la polifenoli. Monofenolii suferă reacţia de *O*-acilare în aceste condiţii, dar esterii rezultaţi dau c. prin transpoziţie Fries. Reacţia Hoesch se efectuează la temperaturi de cca 0°C în eter etilic. Randamentele sînt însă în general destul de modeste:



9) Sărurile alcaline ale *aci*-nitroderivaţilor secundari formează c. sub acţiunea acizilor minerali, prin eliminarea de protoxid de azot (reacţia Nef, 1894):

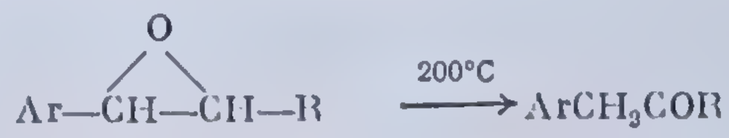
$$2\,R_2C=N(O)ONa \xrightarrow{H^+} 2\,R_2C=O + N_2O + 2\,NaOH$$

10) Un alt grup de metode de sinteză a c. se bazează pe diverse reacţii de transpoziţie în seriile alifatică sau aromatică. 1,2-Glicolii diterţiari formează c. în prezenţă de acid sulfuric concentrat la rece sau diluat la cald (transpoziţia pinacolică):

$$(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3COC(CH_3)_3$$

În seria aliciclică deshidratarea 1,2-glicolilor se poate face cu îngustări sau lărgiri de ciclu. De asemenea, prin această metodă se pot prepara c. spiranice:

La transpoziţia pinacolică participă şi oxirani; reacţia are loc termic sau în prezenţă de acizi Lewis:



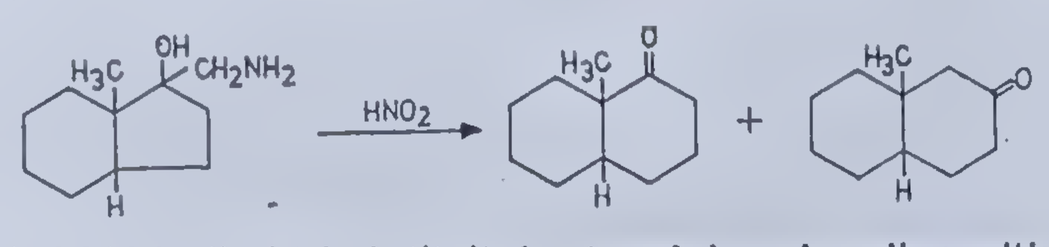
Reacţii analoage prezintă α-iodoalcoolii terţiari la tratarea cu soluţii de azotat de argint sau în prezenţă de oxid de mercur:

$$MeCPh(OH)CH_2I \xrightarrow{Ag^+} MeCOCH_2Ph + AgI$$

La fel, α-aminoalcoolii terţiari conduc la c. prin reacţie cu azotit de sodiu (dezaminare pinocolică):

$$Me_2C(OH)-CH(NH_2)Ar \xrightarrow{HNO_2} MeCOCHArMe$$

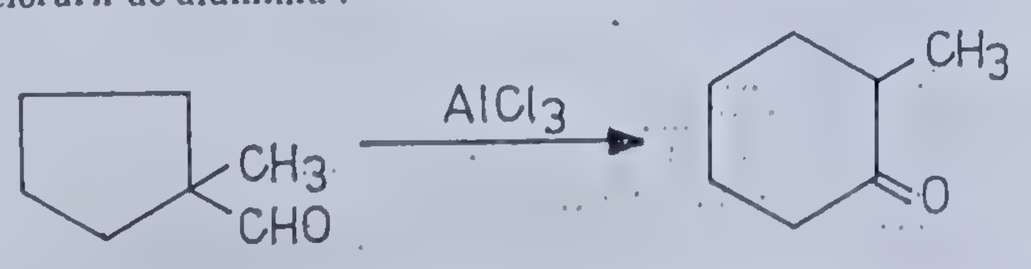
Metoda are aplicaţii preparative interesante în seria aliciclică (transpoziţia Tiffeneau) în care se produc lărgiri de ciclu:



Aldehidele di- şi trisubstituite la atomul de carbon din poziţia α se izomerizează la c. sub acţiunea acidului sulfuric la rece, a sulfatului de aluminiu, a acidului formic la cald sau a sărurilor de mercur (II) în soluţie apoasă alcoolică (transpoziţia retropinacolică, Danilov, 1926):

$$(CH_3)_3C-CHO \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2CH-CO-CH_3$$

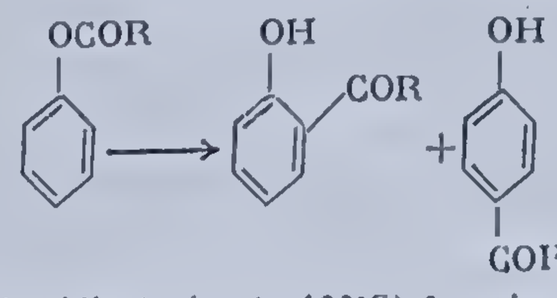
Reacţia poate avea loc şi prin încălzirea aldehidelor la 300... ...—600 °C la presiune redusă. Aldehidele terţiare din seria aliciclică se transpun la c. cu lărgire de ciclu sub acţiunea clorurii de aluminiu:



C. simple suferă transpoziţii sub acţiunea acizilor tari (H_2SO_4, $HClO_4$) (Fry, 1958):

$$CH_3CH_2COCH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3COCH_2CH_2CH_3$$

Esterii alifatici sau aromatici ai fenolilor formează (în prezenţa unei cantităţi cel puţin echimolare de clorură de aluminiu) 2- şi 4-acilfenoli (transpoziţia Fries, 1908):



Temperaturile ridicate (peste 100°C) favorizează migrarea în *orto*, iar temperaturile scăzute determină formarea izomerului *para*. Resturile acil alifatice migrează mai uşor, iar odată cu creşterea lungimii catenei creşte şi tendinţa de migrare în *orto*. Grupele acil aromatice migrează mai greu şi preferenţial în *para*.

C. se mai pot prepara din aldehide prin reacţie cu diazoderivaţi alifatici primari:

$$RCHO + R'CHN_2 \rightarrow RCOCH_2R' + N_2$$

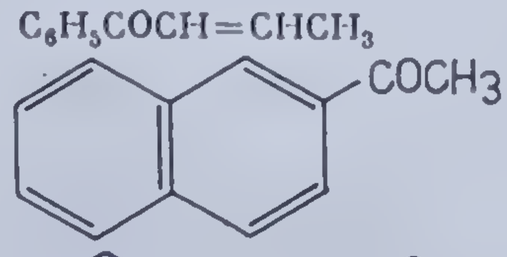
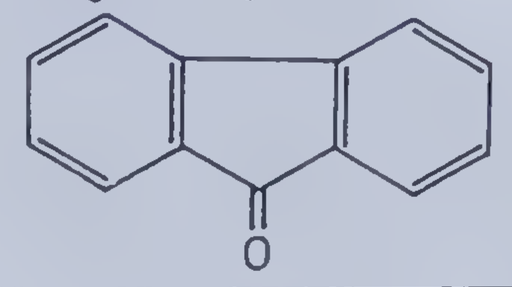
Intermediar se formează un produs de adiţie al diazoderivatului la grupa carbonil. Diazometanul generează metil cetone. Diazoderivaţii inferiori tind să formeze epoxizi sau β-cetoli,

Tabelul 1

Proprietăţile fizice ale unor cetone

Compus	Formulă	p.t., °C	p.f., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
1	2	3	4	5	6
	C. saturate				
Propanonă (dimetil cetonă, acetonă)	CH_3COCH_3	−94,6	56,5	0,7898	1,3591
Butanonă (metil etil cetonă)	$CH_3COCH_2CH_3$	−86,4	79,6	0,806	1,3789
2-Pentanonă (metil *n*-propil cetonă)	$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	−77,8	102,1	0,812	1,3895
3-Pentanonă (dietil cetonă)	$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	−42	101,7	0,813	1,3927
3-Metil-2-butanonă (izopropil metil cetonă)	$CH_3COCH(CH_3)_2$	−92	95	0,803	1,3832
2-Hexanonă (*n*-butil metil cetonă)	$CH_3CO(CH_2)_3CH_3$	−56,9	127,2	0,83	1,4007
3-Hexanonă (etil propil cetonă)	$CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_3$		123	0,813	1,3989
3-Metil-2-pentanonă (*s*-butil metil cetonă)	$CH_3COCH(CH_3)CH_2CH_3$		118	0,814	1,4002
4-Metil-2-pentanonă (izobutil metil cetonă)	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$	−84,7	115,8	0,801	1,3959
2-Metil-3-pentanonă (etil izopropil cetonă)	$CH_3CH_2COCH(CH_3)_2$		113	0,814	
3,3-Dimetil-2-butanonă (*t*-butil metil cetonă, pinacolonă)	$CH_3COC(CH_3)_3$	−52,5	106,2	0,811	
2-Heptanonă (*n*-amil metil cetonă)	$CH_3CO(CH_2)_4CH_3$	−35,5	151,5	0,817	1,4083
3-Heptanonă (*n*-butil etil cetonă)	$CH_3CH_2CO(CH_2)_3CH_3$	−39	149	0,819	1,4085
4-Heptanonă (di-*n*-propil cetonă, butironă)	$(CH_3CH_2CH_2)_2CO$	−32,6	144,2	0,821	1,4081
2-Metil-3-hexanonă (izopropil *n*-propil cetonă)	$(CH_3)_2CHCOCH_2CH_2CH_3$		130	0,822	
2,4-Dimetil-3-pentanonă (diizopropil cetonă)	$((CH_3)_2CH)_2CO$		125	0,806	1,4170
2-Octanonă (*n*-hexil metil cetonă)	$CH_3CO(CH_2)_5CH_3$	−16	172,9	0,819	1,4161
3-Octanonă (*n*-amil etil cetonă)	$CH_3CH_2CO(CH_2)_4CH_3$		165	0,8255	1,4155
6-Metil-2-heptanonă (izohexil metil cetonă)	$CH_3CO(CH_2)_3CH(CH_3)_2$		179	0,8251	
6-Metil-3-heptanonă (etil izoamil cetonă)	$CH_3CH_2CO(CH_2)_2CH(CH_3)_2$		159,2	0,82	1,4209
2-Nonanonă (*n*-heptil metil cetonă)	$CH_3CO(CH_2)_6CH_3$	− 7,8	194	0,832	1,4279
2,6-Dimetil-4-heptanonă (diizobutil cetonă, izovaleronă)	$((CH_3)_2CHCH_2)_2CO$	−46,4	166	0,805	1,4123
2-Decanonă (metil *n*-octil cetonă)	$CH_3CO(CH_2)_7CH_3$	13,5	223	0,83	1,4300
2-Undecanonă (metil *n*-nonil cetonă)	$CH_3CO(CH_2)_8CH_3$	13,5	223	0,833	1,4291
18-Pentatriacontanonă (di-*n*-heptadecil cetonă, stearonă)	$(CH_3(CH_2)_{16})_2CO$	88			
	C. nesaturate				
3-Buten-2-onă (metil vinil cetonă)	$CH_3COCH=CH_2$		81,7	0,863	1,4086
3-Penten-2-onă (metil propenil cetonă)	$CH_3COCH=CHCH_3$		122	0,862	1,4350
3-Metil-3-buten-2-onă (izopropenil metil cetonă)	$CH_3COC(CH_3)=CH_2$		98,5	0,8459	1,4163
4-Metil-3-penten-2-onă (izopropilidenacetonă oxid de mezitil)	$CH_3COCH=C(CH_3)_2$	−58	131	0,858	1,4440
3-Hepten-2-onă (butilidenacetonă)	$CH_3COCH=CHCH_2CH_2CH_3$		62/15	0,844	1,4403

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5	6
3,5-Heptadien-2-onă (crotilidenacetonă)	$CH_3CO(CH=CH)_2CH_3$		75/15		1,5153
2,6-Dimetil-2,5-heptadien-4-onă (foronă)	$((CH_3)_2C=CH)_2CO$	28	198,2	0,885	1,4998
	C. aliciclice				
Ciclopentanonă			130	0,948	1,4366
Ciclohexanonă		−16,4	155	0,9478	1,4507
Ciclopentadecanonă		63	120/3		
	C. aromatice				
Acetofenonă (fenil metil cetonă)	$C_6H_5COCH_3$	20	202	1,026	
Propiofenonă (etil fenil cetonă)	$C_6H_5COCH_2CH_3$	18,6	218,6	1,009	1,5268
Butirofenonă (fenil propil cetonă)	$C_6H_5COCH_2CH_2CH_3$	13	229		
Crotonofenonă (fenil propenil cetonă)	$C_6H_5COCH=CHCH_3$	20	135/20	1,0223	
2-Acetonaftonă metil 2-naftil cetonă)		51	172/11		
9-Fluorenonă (Bifenilen cetonă)		84	341		

dar această tendință se atenuează la termenii superiori. Randamentele cele mai bune se obțin dacă se adaugă aldehida peste soluția de diazoalcan. Prezența metanolului modifică sensul reacției conducînd la aldehida homoloagă.

Proprietăți fizice

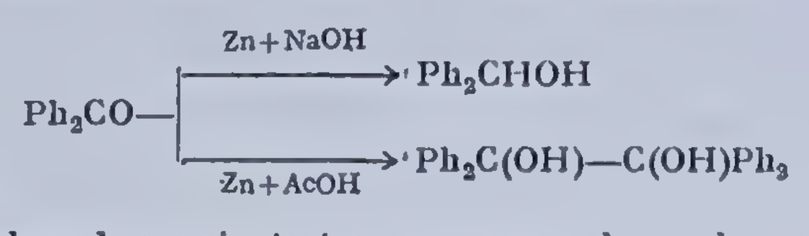
Primii termeni ai c. alifatice sînt lichizi. Temperaturile de fierbere ale c. inferioare sînt mai scăzute decît ale alcoolilor secundari din care provin, deoarece c. nu formează asociații moleculare. Dialchil cetonele simetrice, începînd cu dihexil cetona, sînt solide cristaline; termenii superiori au aspect de ceară și se aseamănă cu parafinele. C. nesimetrice au temperaturi de topire mai scăzute și temperaturi de fierbere mai ridicate decît c. simetrice. C. alifatice inferioare au miros plăcut aromat, care se atenuează însă pe măsură ce crește masa moleculară. Acetona este miscibilă cu apa. Termenii superiori au solubilități în apă mult reduse. C. aromatice sînt insolubile în apă. Solubilitatea c. în solvenți organici se reduce odată cu creșterea masei molare și cu polaritatea solventului. La rîndul lor, c. sînt solvenți foarte buni pentru un număr mare de compuși. Termenii inferiori au capacitate de dizolvare mare a materialelor plastice și rășinilor naturale. Constantele fizice ale unor c. sînt prezentate în tabelul 1.

Reacții

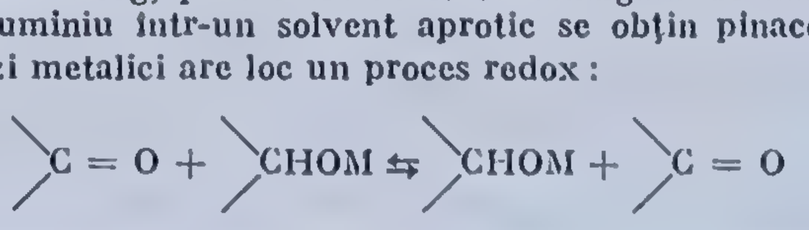
Din punct de vedere al reactivității chimice, c. se aseamănă mult cu aldehidele, deși grupa carbonil cetonică este mai puțin reactivă decît la aldehide. Reactivitatea c. scade în general în ordinea RCOR> ArCOR > ArCOAr (R = grupă alchil; Ar = grupă aril). Reacțiile caracteristice ale c. se pot clasifica în raport cu centrul de reacție.

A. *Reacții de adiție*

Prin reducere blîndă, c. formează alcooli secundari. Reacția poate fi realizată prin: (i) hidrogenare catalitică, (ii) cu hidruri metalice complexe, (iii) cu metale și donori de protoni, (iv) cu alcoxizi metalici și donori de hidrogen. Hidrogenarea catalitică se face în prezența catalizatorilor uzuali de hidrogenare cu hidrogen gazos la presiune normală (Pt, Pd) sau ridicată (Ni). Dintre hidrurile metalice cel mai frecvent se utilizează pentru reducerea c. la alcooli secundari hidrura de litiu și aluminiu, borohidrura de litiu sau borohidrura de sodiu. Reduceri cu caracter selectiv foarte pronunțat se realizează cu $NaHB(OCH_3)_3$. C. formează alcooli secundari numai prin reducere cu metale și donori de protoni în mediu bazic: Na sau amalgam de Na + alcool ori Zn + NaOH. În soluție neutră sau acidă se formează dioli prin dimerizare:



În mod analog, prin tratarea c. cu amalgam de magneziu sau aluminiu într-un solvent aprotic se obțin pinacoli. Cu alcoxizi metalici are loc un proces redox:



Cel mai mult folosiți în această reacție sînt alcoxizii de aluminiu care, spre deosebire de alcoxizii de sodiu, sînt solubili

în solvenţi organici şi sînt distilabili. Alcoxizii de aluminiu nu sînt ionizaţi, legătura avînd un pronunţat caracter covalent, şi de aceea au o bazicitate redusă şi nu catalizează enolizarea sau aldolizarea c. Metoda de reducere a c. cu alcoxizi de aluminiu este cunoscută sub numele de metoda Meerwein-Ponndorf-Verley (1925). Rezultatele cele mai bune se obţin folosind alcoxizi ai alcoolilor secundari, în special izopropoxid de aluminiu. Prin eliminarea continuă de acetonă din sistem se realizează şi deplasarea totală a echilibrului. Dacă hidrogenarea c. se face în prezenţa amoniacului sau a aminelor primare sau secundare se obţin amine primare, secundare, sau, respectiv, terţiare (metoda de aminare reductivă):

$$>C{=}O + HNR_2 \xrightarrow[-H_2O]{+H_2} >CH{-}NR_2$$

Un alt grup de reacţii de reducere îl constituie transformarea grupei carbonil în grupă metilen. Acest proces se realizează prin două procedee — în mediu acid, metoda Clemmensen (Zn + HCl), şi în mediu bazic, metoda Kijner-Wolff (N_2H_4 + + NaOH) sau varianta Huang-Minlon. Prin adiţia apei, c. formează reversibil dioli geminali (hidraţi), compuşi instabili care pierd uşor apa regenerînd c. C. cu grupe atrăgătoare, ca hexacloroacetona sau indan-triona, formează hidraţi stabili. De asemenea, unele c. ciclice tensionate pot forma hidraţi stabili deoarece în acest mod se reduce tensiunea de ciclu. Astfel, hidratul ciclopropanonei este stabil. Adiţia unui mol de alcool la c. conduce la *semicetali*, compuşi instabili, neizolabili. Cu exces de alcool se formează *cetali* stabili care pot fi folosiţi în scop de protejare a grupei carbonil:

$$RR'C{=}O + R''OH \rightarrow RR'C(OH)(OR'') \xrightarrow[-H_2O]{RO''H} RR'C(OR'')_2$$

$$RR'C{=}O + \begin{matrix}HO{-}CH_2\\|\\HO{-}CH_2\end{matrix} \rightarrow RR'C\begin{matrix}O{-}CH_2\\|\\O{-}CH_2\end{matrix}$$

În mod asemănător, c. reacţioncază cu mercaptani cu formare de *mercaptali*:

$$>C{=}O + 2RSH \rightarrow >C(SR)_2 + H_2O$$

Reacţia are loc mai uşor decît cu alcoolii datorită nucleofilicii mai accentuate a mercaptanilor. De altfel şi hidroliza se face mai dificil. Cu 1,2- şi 1,3-ditioli se formează tiocetali ciclici cu ciclu de cinci (ditiolani) şi, respectiv, şase atomi (ditiani):

$$>C{=}O + HSCH_2CH_2SH \rightarrow >C\begin{matrix}S{-}CH_2\\|\\S{-}CH_2\end{matrix} \xrightarrow[Ni]{+H_2} >CH_2$$

Ditiolanii se reduc uşor cu hidrogen molecular în prezenţă de nichel Raney şi formează grupa metilenică. Prin adiţie de acid cianhidric se formează *cianhidrine*. În acest caz echilibrul este deplasat spre compusul de adiţie. C. aromatice reacţionează mai greu. Reacţia c. cu acidul cianhidric în prezenţă de carbonat de amoniu conduce la 5,5-dialchilhidantoine:

$$(CH_3)_2CO + HCN + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow (H_3C)_2C\begin{matrix}NH\\|\\C{=}O\\|\\O{=}C{-}NH\end{matrix}$$

Deşi benzofenona nu formează cianhidrină izolabilă, ea dă totuşi o hidantoină. La tratarea c. alifatice şi alicielice cu soluţii apoase concentrate de bisulfit de sodiu rezultă săruri ale acizilor *α*-hidroxisulfonici (cunoscute sub denumirea de *combinaţii bisulfitice*), compuşi cristalizaţi, solubili în apă, insolubili în solvenţi organici:

$$R_2C{=}O + NaHSO_3 \rightleftarrows R_2C(OH)SO_3Na$$

Acizii liberi respectivi sînt instabili. Formarea combinaţiilor bisulfitice se utilizează pentru separarea compuşilor carbonilici dintr-un amestec şi purificarea lor. Prin încălzire cu acizi diluaţi sau cu carbonat de sodiu se regenerează compusul carbonilic. C. aromatice nu formează combinaţii bisulfitice. Adiţiile de compuşi organometalici la c. conduc, după hidroliză, la alcooli terţiari:

$$>C{=}O + RM \rightarrow >C(OM)R \xrightarrow{H_2O} >C(OH)R + MOH$$

Cel mai obişnuit se folosesc compuşi organomagnezieni şi organolitici. În unele cazuri în această reacţie se pot produce reduceri (reducerea Grignard), rezultînd alcoolul secundar:

$$Ph_2CO + n\text{-}PrMgBr \rightarrow Ph_2CHOMgBr + CH_3CH{=}CH_2$$
$$\downarrow H_2O$$
$$Ph_2CHOH + MgBrOH$$

Reducerea este favorizată de prezenţa unui atom de hidrogen secundar sau terţiar în poziţia β a compusului Grignard. La c. cu împiedicare sterică, sau la utilizarea compuşilor organomagnezieni cu radicali organici voluminoşi, se poate produce enolizarea ca reacţie secundară.

C. adiţionează uşor α-haloesteri în prezenţă de zinc metalic (reacţia Reformatsky), conducînd la β-hidroxiesteri:

$$R_2CO + BrCH_2CO_2Et \xrightarrow{Zn} R_2C(OZnBr)CH_2CO_2Et \rightarrow$$
$$\rightarrow R_2C(OH)CH_2CO_2Et$$

Tratarea c. cu cloroform în prezenţă de hidroxid de sodiu conduce la α-triclorometilalcooli terţiari, care prin hidroliză formează α-hidroxiacizi:

$$R_2CO + CHCl_3 \xrightarrow{NaOH} HO{-}CR_2{-}CCl_3 \xrightarrow{H_2O}$$
$$\rightarrow HO{-}CR_2{-}COOH$$

În reacţia c. cu pentaclorură de fosfor rezultă derivaţi dihalogenaţi geminali:

$$R_2CO + PCl_5 \rightarrow [R_2C(Cl)OPCl_4] \rightarrow R_2CCl_2 + POCl_3$$

Nitroalcanii adiţionează la c. cu formare de nitroalcooli. Totodată se formează şi dinitroalcani:

$$Me_2CO + CH_3NO_2 \rightarrow Me_2C(OH)CH_2NO_2 +$$
$$+ O_2NCH_2CMe_2CH_2NO_2$$

C. reacţionează cu diazometanul, formînd un epoxid şi o c. homoloagă:

$$(CH_3)_2C{=}O + CH_2N_2 \rightarrow (CH_3)_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2 + CH_3COCH_2CH_3$$
$$2 \quad : \quad 1$$

C. ciclice reacţionează cu lărgire de ciclu: la tratarea ciclohexanonei cu diazometan se formează cicloheptanonă.

B. *Reacţii de condensare.* C. avînd atomi de hidrogen în poziţia α pot participa în reacţii de *condensare de tip aldolic*, formînd *celoli*. Acetona în prezenţă de catalizatori bazici (NaOH, $Ba(OH)_2$) formează diacetonalcool:

$$2CH_3COCH_3 \rightleftarrows Me_2C(OH)CH_2COCH_3$$

Echilibrul este mult deplasat spre stînga; la 20°C, concentraţia de diacetonalcool la echilibru este 5%. Prin încălzirea diacetonalcoolului cu cantităţi mici de acid are loc deshidratarea la oxid de mezitil, produsul de *condensare crotonică*:

$$Me_2C(OH)CH_2COCH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} Me_2C{=}CHCOCH_3$$

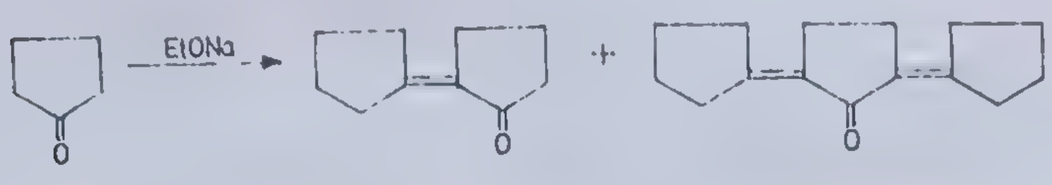
Același compus rezultă și prin barbotarea de acid clorhidric gazos în acetonă. C. reacționează mult mai greu decît aldehidele în cataliză bazică, în timp ce în cataliză acidă reactivitatea c. este mult mărită. Oxidul de mezitil se condensează cu încă o moleculă de acetonă și formează foronă.

$$Me_2C{=}CHCOCH_3 + Me_2CO \xrightarrow[-H_2O]{} (Me_2C{=}CH)_2CO$$

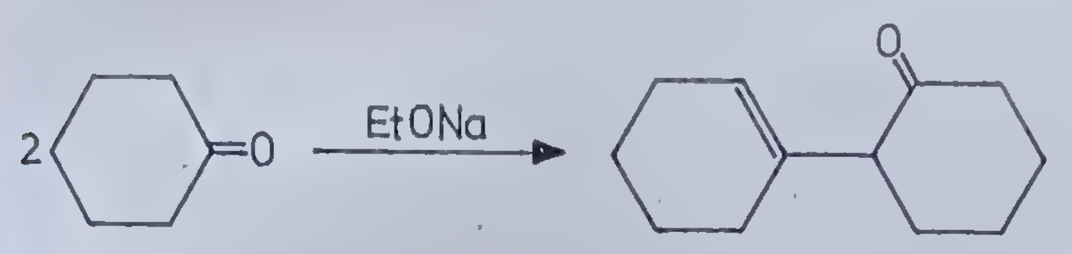
În prezență de etoxid de sodiu, acetona formează izoforonă:

$$3\,Me_2CO \rightarrow Me_2C(CH_2COCH_3)_2 \rightarrow Me_2C\langle \begin{matrix} CH_2{-}CO \\ CH_2{-}CMe \end{matrix} \rangle CH$$

La tratare cu acid sulfuric, acetona formează mesitilenă (1, 3, 5-trimetilbenzen). Ciclopentanona formează în prezență de etoxid de sodiu produșii de condensare crotonică: ciclopentilidenciclopentanona și diciclopentilidenciclopentanona:



în timp ce ciclohexanona conduce la ciclohexenilciclohexanonă, cu dubla legătură C=C endociclică:



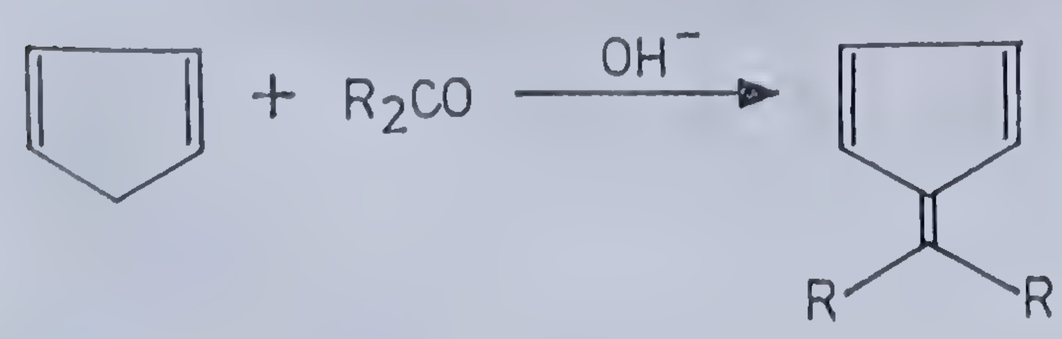
În reacțiile de condensare a unei c. cu o aldehidă rezultă în general cetolul (aldehida funcționînd drept componentă carbonilică) sau produsul de crotonizare. La condensarea cetonelor nesimetrice cu aldehide aromatice, produsul care rezultă depinde de mediul de reacție:

$$ArCHO + RCH_2COCH_3 \begin{cases} \xrightarrow{H^+} RC(=CHAr)COCH_3 \\ \xrightarrow[HO^-]{} RCH_2COCH{=}CHAr \end{cases}$$

Carbanionii generați de hidrocarburile cu caracter acid (alchine terminale, ciclopentadienă, inden, fluoren, difenilmetani etc.) reacționează cu c. conducînd la produșii de condensare aldolică sau crotonică în funcție de structura hidrocarburii. Acetilurile alcaline sau alcalino-pămîntoase adiționează la c., în soluție de amoniac lichid sau de eter etilic, și formează etilnilcarbinoli (reacția de etinilare Favorski, 1905):

$$R_2CO + HC{\equiv}CR' \xrightarrow[NH_3(l)]{KOH} R_2C(OH)\,C{\equiv}CR'$$

Ciclopentadiena prin condensare cu c. formează o clasă de hidrocarburi colorate, fulvene (Thiele, 1900):



C. condensează și cu fenolii; în reacția fenolului cu acetona în cataliză acidă se formează 2,2-bis(*p*-hidroxifenil) propan (bisfenol, dian), o materie primă valoroasă utilizată la preparea de rășini epoxidice. C. alifatice și alicielice reacționează cu acidul malonic în prezența unor catalizatori bazici blînzi, amine secundare (piperidina) sau terțiare (piridina), formînd în final acizi α-β-nesaturați în urma unei reacții concomitente de decarboxilare (condensare Knoevenagel):

$$R_2CO + H_2C(COOH)_2 \rightarrow R_2C{=}CH{-}COOH + CO_2 + H_2O$$

Reacții similare au loc cu esteri malonici, cianacetici, fenilacetici etc. C. pot participa în reacții de condensare Claisen cu esteri, catalizate de alcoxizi alcalini, prin care se formează β-dicetone:

$$RCO_2Et + R'CH_2COR'' \underset{}{\overset{NaOEt}{\rightleftharpoons}} RCOCHR'COR'' + EtOH$$

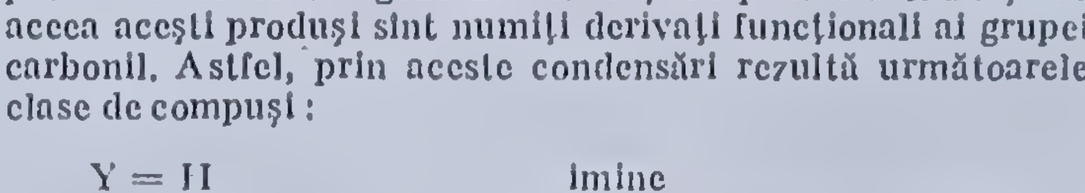
Un grup important de reacții îl reprezintă condensările c. cu compuși cu structura $H_2N{-}Y$, care au loc după schema:

$$\rangle C{=}O + H_2N{-}Y \rightarrow \rangle C{=}N{-}Y + H_2O$$

Produșii rezultați sînt stabili cînd Y este fie un nucleu aromatic, fie un heteroatom (O, N). Reacțiile sînt reversibile-produsul rezultat regenerînd c. inițială prin hidroliză și de aceea acești produși sînt numiți derivați funcționali ai grupei carbonil. Astfel, prin aceste condensări rezultă următoarele clase de compuși:

Y = H	imine
R	azometine (baze Schiff)
NH_2 (NHR, NR_2)	hidrazone
$NHCONH_2$	semicarbazone
$NHCSNH_2$	semitiocarbazone
OH	oxime

Cu compușii mai puțin bazici, condensarea se efectuează în prezență de catalizatori acizi. Anilina sau diverse aniline substituite în nucleu reacționează cu acetona în prezență de iod sau catalizatori acizi (de tipul acidului *p*-toluensulfonic) și formează 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrochinoline în mod asemănător sintezei Skraup. Acești compuși sînt utilizați ca antioxidanți în numeroase domenii. Cu aminele secundare, în special cu amine ciclice (pirolidină, piperidină, morfolină), c. formează în cataliză acidă *enamine* mai stabile decît cele rezultate prin reacția similară a aldehidelor, folosite în numeroase sinteze prin adiție la dubla legătură C=C.



C. enolizabile (deci care conțin în poziția α o grupă metil, metilen sau metin) reacționează cu formaldehida și o amină secundară, în cataliză acidă, și formează β-aminocetone (reacția Mannich, 1917):

$$PhCOCH_3 + CH_2O + HNMe_2 \xrightarrow[-H_2O]{} PhCOCH_2CH_2NMe_2$$

C. cu două grupe reactive formează deseori produșii de biscondensare. De asemenea, c. mai pot reacționa cu formiatul de amoniu, formamida sau formamide *N*-substituite, la temperaturi de 150—230°C, rezultînd amine primare, secundare sau terțiare (reacția Leuckart, 1885):

$$\rangle C{=}O + HCOONH_4 \rightarrow \rangle CHNH_2 + H_2O + CO_2$$

În varianta Wallach (1949) se obțin amine secundare sau terțiare prin tratarea c. cu amine primare sau secundare și acid formic. Aceste reacții de aminare reductivă nu afectează alte grupe funcționale.

În reacția hidrazinei cu un mol de c. rezultă hidrazone. Cu doi moli de c. se formează *cetazine*:

$$R_2CO + H_2N-NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{} R_2C=N-NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{+R_2CO} R_2C=N-N=CR_2$$

Cetazinele se formează destul de greu, reacția oprindu-se în numeroase cazuri la stadiul de hidrazonă. Cetazinele, ca și hidrazonele, sînt substanțe solide, cristalizate, cu puncte de topire caracteristice, utilizate la caracterizarea compușilor carbonilici. Prin încălzire cu acizi minerali, cetazinele regenerează compusul carbonilic.

C. participă în reacția de olefinare cu *P*-iluri (ilide), rezultînd alchene (Witting, 1949):

$$Ph_3P=CH_2 + R_2CO \rightarrow R_2C=CH_2 + Ph_3PO$$

În reacția cu sulfonilide, c. formează epoxizi (Corey, 1962):

$$R_2CO + Me_2S=CHR' \rightarrow R_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CHR' + Me_2S$$

C. *Scindări oxidative*

C. nu sînt oxidate de agenții oxidanți uzuali, dar sînt capabile de scindări oxidative la tratarea cu agenți oxidanți energici ($KMnO_4$ sau HNO_3 fierbinte). Dacă ambii atomi de carbon din poziția α conțin atomi de hidrogen, se formează patru produși de oxidare:

$$RCH_2COCH_2R' \xrightarrow{HNO_3} RCOOH + RCH_2COOH + R'COOH + R'CH_2COOH$$

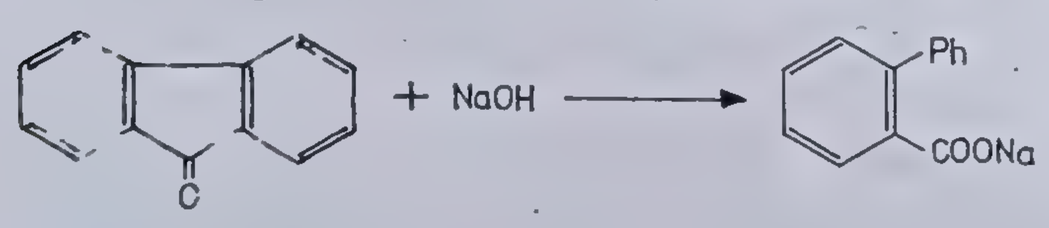
Este probabil că oxidarea se produce în forma enolică a compusului:

$$RCH_2COCH_2R' \rightleftharpoons RCH=C(OH)CH_2R' \xrightarrow{[O]} RCOOH + R'CH_2COOH$$

Ciclanonele se oxidează însă relativ ușor și conduc la produși unitari, acizi dicarboxilici, prin ruperea ciclului. Metoda industrială de preparare a acidului adipic se bazează pe oxidarea ciclohexanonei.

C. aromatice suferă o reacție de disproporționare în mediu bazic, prin care rezultă acidul și hidrocarbura:

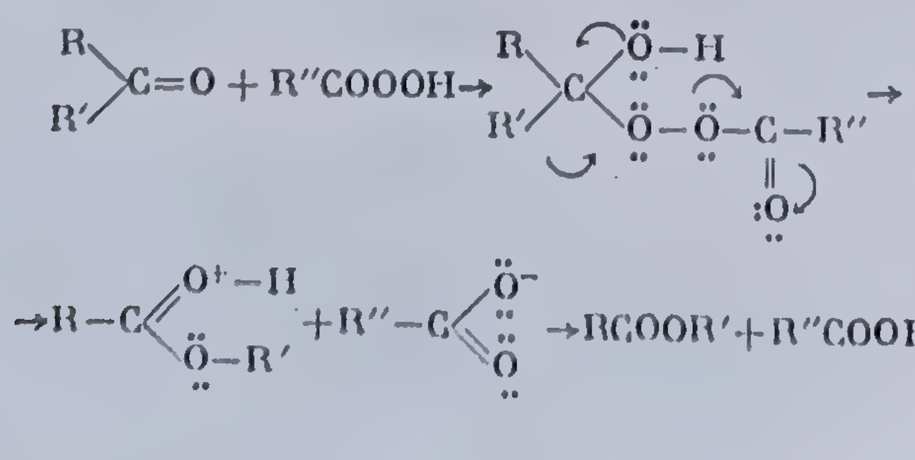
$$Ar_2CO + NaOH \rightarrow ArH + ArCOONa$$



În reacția c. cu peracizi se formează esteri (oxidarea Baeyer-Villiger, 1899):

$$R_2CO + R'COOH \rightarrow RCOOR + R'COOH$$

În această reacție are loc migrarea unui radical de la carbon la oxigen. Mecanismul reacției Baeyer-Villiger este ionic, prin adiția peracidului la grupa carbonil:



Aptitudinea migratoare a radicalului variază în ordinea: primar < secundar < terțiar. Substituenții donori atașați la nucleul aromatic favorizează tendința de migrare. La oxidarea alchil metil cetonelor se formează întotdeauna acetații respectivi. C. ciclice sînt oxidate în aceste condiții la lactone (esteri intramoleculari), iar dacă se efectuează reacția în prezența unui alcool rezultă ω-hidroxiesteri. Ca agenți oxidanți se pot utiliza și peroxidul de hidrogen sau acidul Caro: cel mai reactiv agent de oxidare este acidul peroxitrifluoroacetic. Metil cetonele se degradează, cu formare de acizi (reacția haloformă) prin oxidare cu hipocloriți sau hipobromiți alcalini în mediu bazic:

$$RCOCH_3 + NaOCl + NaOH \rightarrow RCOONa + CHCl_3 + NaCl$$

Reacția se poate aplica și la c. nesaturate deoarece nu este atacată dubla legătură: izopropenil metil cetona formează în aceste condiții acid metacrilic:

$$MeCOCMe=CH_2 \rightarrow H_2C=CMe-COOH$$

D. *Tautomeria* c. C. având un atom de hidrogen în poziția α față de grupa carbonil prezintă cel puțin două forme tautomere în echilibru, forma cetonică și forma enolică:

$$RCH_2C(=O)R' \rightleftharpoons RCH=C(OH)R'$$

Echilibrul este deplasat spre una din cele două forme tautomere, în funcție de structura compusului. Viteza de enolizare în cataliză acidă sau bazică se poate măsura la c. cu centrul de chiralitate în poziția α față de grupa carbonil prin viteza de racemizare, deoarece enolul și, respectiv, ionul enolat au structuri plane și sînt achirale. Datorită acestui echilibru tautomer, c. enolizabile participă în reacții de substituție electrofilă în poziția α față de grupa carbonil:

$$RCH_2COR' + E^+ \rightarrow RCH(E)COR' + H^+$$

E = D, Cl, Br, I, R'', NO etc.

Aceste reacții sînt catalizate de acizi sau baze. În cataliză bazică se formează intermediar un anion enolat, pe cînd în cataliză acidă participă enolul liber. C. se deuterează ușor în poziția α cu D_2O, în prezență de catalizatori acizi deuterați (DCl, D_2SO_4) sau de hidroxizi deuterați (NaOD). C. enolizabile se halogenează ușor în poziția α prin reacția cu halogeni. În cataliză acidă se obțin produși monohalogenați, pe cînd în cataliză bazică rezultă în general compuși di- sau trihalogenați. Alchil metil cetonele reacționează în mediu acid preferențial la grupa metilen, datorită stabilității mai mari a enolului cu dubla legătură disubstituită. În schimb, în cataliză bazică, halogenarea se face la grupa metil, datorită stabilității mai accentuate a carbanionului primar:

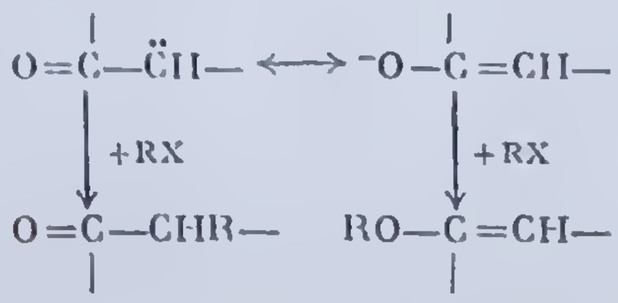
$$\left.\begin{matrix} CH_3COCHBrCH_2CH_3\ (53\ \%) \\ BrCH_2COCH_2CH_2CH_3\ (32\ \%) \end{matrix}\right\} \xleftarrow{H^+} CH_3COCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{OH^-} Br_3C-COCH_2CH_2CH_3$$

Metil cetonele, în cataliză bazică, dau ușor reacția haloformă dacă se folosește un acces de bază:

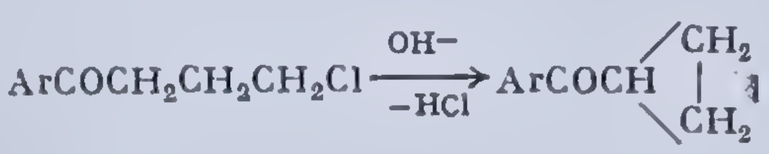
$$PhCOCH_3 + Br_2 \xrightarrow{NaOH} PhCOCBr_3 \xrightarrow[NaOH]{} PhCOOH + CHBr_3$$

Anionul enolat este un reactant ambident și în reacțiile de alchilare poate conduce la două serii de produși în funcție de reactivitatea agentului de alchilare: produsul de *C*-alchilare

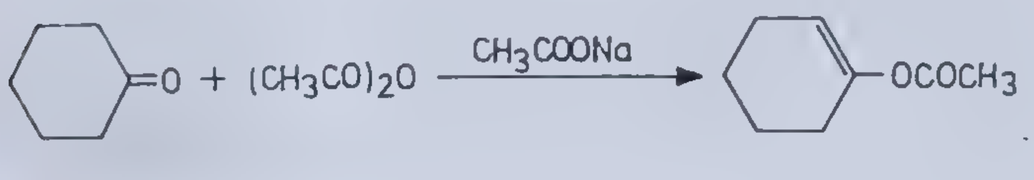
și de *O*-alchilare :



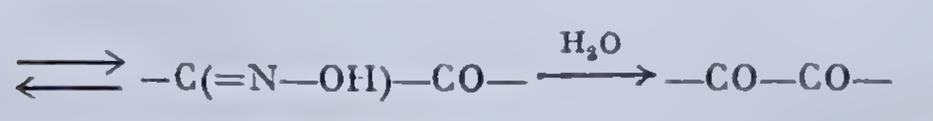
Compușii halogenați reactivi (eteri α-cloruraţi, cloruri acide, α-halocetone, trimetilclorosilan) dau *O*-alchilări. Procesul este sub control cinetic și nereversibil. Compușii halogenați alifatici primari, mai puțin reactivi, dau *C*-alchilări. γ-Clorocetonele, în prezența bazelor, suferă *C*-alchilări intramoleculare și conduc la acilciclopropani :



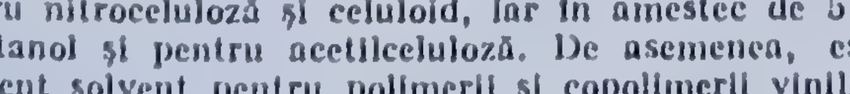
Enolacetații, care sînt agenți de acetilare foarte importanți, se obțin prin reacția de *O*-acilare, fie cu cetenă, fie cu anhidridă acetică :



În reacția cu acidul azotos în mediu acid sau cu nitriți de alchil în prezență de alcoxizi alcalini, c. formează α-nitrozoderivați, tautomeri cu forma de oximă, care hidrolizează la α-dicetone :



În mediu de acizi tari (acid sulfuric, percloric), c. alifatice enolizabile suferă izomerizări prin migrări 1,2 succesive :



Utilizări

Cele mai numeroase utilizări ale c. sînt determinate de capacitatea lor de dizolvare. Acetona, pe lîngă capacitatea de a dizolva numeroase substanțe organice, dizolvă și unii compuși anorganici (KI sau $KMnO_4$). Metil etil cetona este un bun solvent pentru nitratul de celuloză și gliptali. Cele mai multe c. se utilizează ca solvenți în domeniul materialelor plastice, vopselelor, cernelurilor de tipografie, filmelor fotografice, agenților degresanți, absorbanți pentru diverse substanțe gazoase (acetilenă). C. superioare se folosesc la fluidele hidraulice. Numeroși compuși cu structură cetonică sînt intermediari importanți în sinteza organică.

Reprezentanți

Butanona (metil-etil-cetonă), $CH_3COCH_2CH_3$, masa mol. 72,10, lichid incolor cu miros de acetonă ; presiunea de vapori la 20°C, 71,2 mm Hg, căldura latentă de vaporizare 106 cal/g, limitele de explozie ale vaporilor în aer la 20°C, 1,97—10,2 %, solubilitatea la 20°C, 26,8 % c. în apă și 12,5 % apă în c. Azeotropul cu apa conține 88,7 % în greutate MEC și fierbe la 73,41°C. Se obține alături de acetonă la distilarea uscată a lemnului și din 2-butanol prin dehidrogenare catalitică pe oxid de zinc la 280°C, pe aliaj de Zn—Cu la 450...550°C sau prin oxidare cu aer în fază de vapori pe catalizator de Cu sau Ag la 450...500°C. Se utilizează în special ca solvent pentru nitroceluloză și celuloid, iar în amestec de 5—10 % *n*-butanol și pentru acetilceluloză. De asemenea, este un excelent solvent pentru polimerii și copolimerii vinilici. Ca intermediar chimic se folosește la fabricarea izopropenil metil cetonei (prin condensare cu formaldehidă) și a 2-butilaminei prin aminare reductivă.

2-Pentanonă (metil *n*-propil cetonă), $CH_3COCH_2CH_2CH_3$, masa mol. 86,13, lichid incolor cu miros caracteristic al c. inferioare. Se prepară prin deshidratarea 2-pentanolului și prin hidrogenarea etilidenacetonei rezultată prin condensarea acetonei cu acetaldehidă în prezență de alcalii la 50°C. Este utilizată ca solvent pentru diverse rășini.

3-Pentanona (dietil-cetonă), $CH_3CH_2COCH_2CH_3$, masa mol. 86,13. Se prepară prin sinteză oxo din etenă, CO și H_2 în prezență de catalizator de cobalt la 65—93°C și 17,5—49 atm. Se obține și din acid propionic în fază de vapori pe catalizator de oxid de toriu sau ceriu la 400°C. Se utilizează ca solvent pentru uleiuri și ceruri și la deparafinarea fracțiunilor petroliere.

4-Metil-2-pentanona (izobutil metil cetonă), $CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$, masa mol. 100,16, lichid incolor, presiunea de vapori la 20°C, 15,2 mm Hg, solubilitatea la 20°C, 1,7—2,0 % c. în apă și 1,9—2,2 % apă în c. Se fabrică la scară industrială prin hidrogenarea selectivă a dublei legături din oxidul de mezitil în fază lichidă cu nichel Raney sau în fază de vapori pe nichel la 165°C ori pe cupru/azbest la 120°C. Solvent foarte bun pentru nitroceluloză, etilceluloză și alte rășini naturale sau sintetice. Se evaporă de 1,6 ori mai rapid ca acetatul de butil și se utilizează în locul acestuia la lacuri nitrocelulozice. Un amestec de 83 % izobutil metil cetonă și 17 % izobutilmetilcarbinol are aceeași capacitate de dizolvare ca acetatul de *n*-butil. Izobutil metil cetona se mai utilizează la extracția și purificarea penicilinelor.

2-Heptanonă (*n*-amil metil cetonă), $CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, masa mol. 114,18, lichid cu aromă de fructe, presiunea de vapori la 20°C, 2,6 mm Hg, solubilitatea la 20°C, 0,43 % c. în apă și 1,5 % apă în c. Miscibilă cu majoritatea solvenților organici. Apare în uleiul de cuișoare și de scorțișoară. Se fabrică prin dehidrogenarea 2-heptanolului. Se mai poate obține prin hidrogenarea butilidenacetonei rezultată prin condensarea *n*-butiraldehidei cu acetonă în mediu bazic. Solvent utilizat în industria lacurilor ; dizolvă de asemenea cauciucul și nitroceluloza.

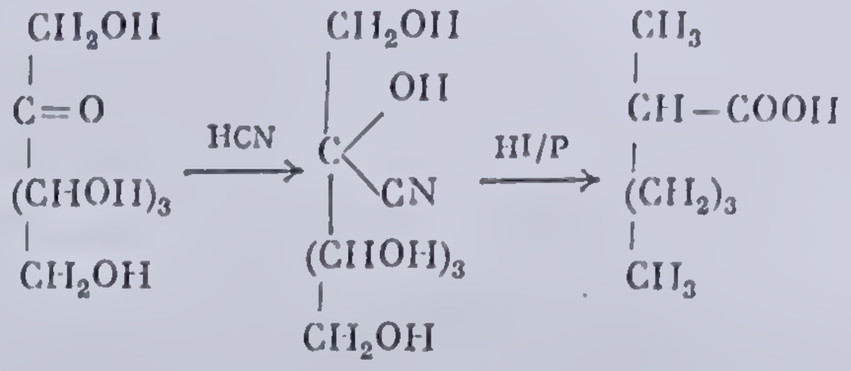
3-Heptanonă (*n*-butil etil cetonă), $CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_2CH_3$, masa mol. 114,18, lichid incolor, presiunea de vapori la 20°C, 3,9 mm Hg, solubilitatea la 20°C, 1,43 % c. în apă și 0,78 % apă în c. Preparată prima dată de Desgrez în 1894 prin adiția apei la 2-heptină la 325°C în tub închis. Se fabrică prin dehidrogenarea catalitică a 3-heptanolului. Se utilizează la lacurile nitrocelulozice. Se evaporă mai lent ca acetatul de butil și izobutil metil cetona, dar mai rapid ca celosolvul și diizobutil cetona. Se utilizează la sinteza 6-dimetilamino-4,4-difenil-3-heptanonei, un analgezic similar morfinei.

2,6-Dimetil-4-heptanonă (diizobutil cetonă, izovaleronă), $(CH_3)_2CHCH_2COCH_2CH(CH_3)_2$, masa mol. 142,23, lichid incolor uleios cu miros de mentă, presiunea de vapori la 20°C 1,7 mm Hg, solubilitatea la 20°C sub 0,06 % c. în apă și 0,45 % apă în c. Se poate prepara prin reducerea foronei sau prin piroliza sărurilor alcalino-pămîntoase ale acidului izovalerianic. Se utilizează ca solvent pentru lacurile nitrocelulozice datorită evaporării sale lente. Este solvent bun pentru cauciuc.

2,6,8-Trimetil-4-nonanonă,

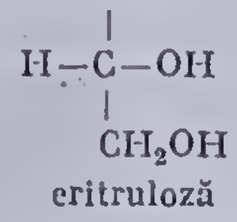
$(CH_3)_2CHCH_2COCH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$, masa mol. 184,19, lichid cu miros plăcut de fructe. A fost preparată prima dată de Bodroux și Taboury în 1909 prin hidrogenarea catalitică la 280°C a produsului de condensare crotonică a izobutil metil cetonei. Se utilizează ca dispersant al polimerilor de clorură de vinil. Cantități mici adăugate la plastisoli și organosoli provoacă modificări marcate de viscozitate. V. și *Acetofenonă*, *Acetonă* ; *Benzofenonă* ; *Cetali* ; *Cianhidrine* ; *Ciclohexanonă* ; *Enamine* ; *Hidrazone* ; *Imine* ; *Oxime* ; *Semicarbazone*.

CETOZE, polihidroxicetone cu formula generală $HOCH_2-(CHOH)_n-COCH_2OH$, în care *n* poate lua valori începînd cu zero. Cea mai simplă **c.** este dihidroxiacetona. **C.** fac parte din clasa monozaharidelor și sînt izomere cu aldozele la număr egal de atomi de carbon. În funcție de numărul de atomi de carbon, **c.** se clasifică în cetotrioze, cetotetroze, cetopentoze, cetohexoze, cetoheptoze (fig. 1). **C.** conțin cu un atom de carbon chiral mai puțin decît aldozele corespunzătoare cu același număr de atomi de carbon în catenă și de aceea numărul de stereoizomeri ai **c.** este redus la jumătate față de aldoze. Pot exista așadar 2 cetotetroze, 4 cetopentoze, 8 cetohexoze, 16 cetoheptoze etc. Cetotrioza, dihidroxiacetona este optic inactivă deoarece nu conține atom de carbon asimetric. Grupa carbonil din molecula **c.** se găsește în poziția 2, ceea ce a fost dovedit de Kiliani în cazul cetohexozelor prin conversia cianhidrinelor lor în acid 2-metilhexenoic :

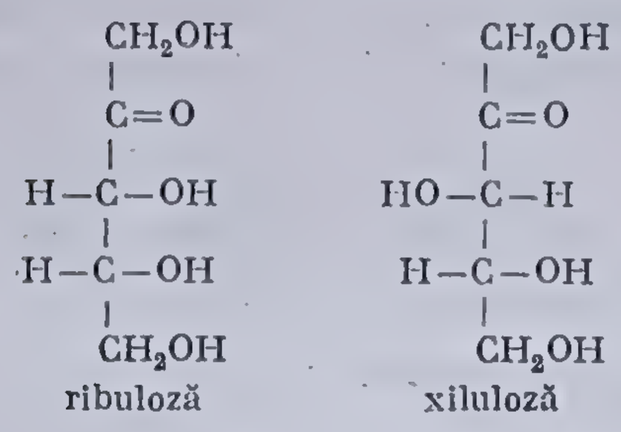


Și în cazul **c.** s-a adoptat notația convențională D, L (Rosanoff-Fischer). Apartenența la seria D sau L se stabilește la **c.** după configurația atomului de carbon chiral cel mai depărtat de grupa carbonil.

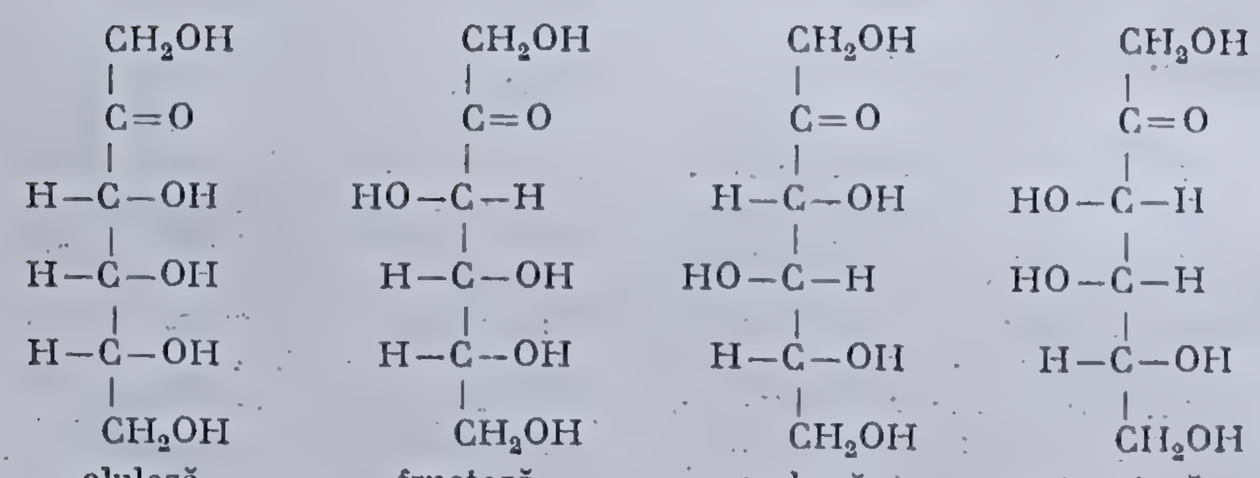
D-C.



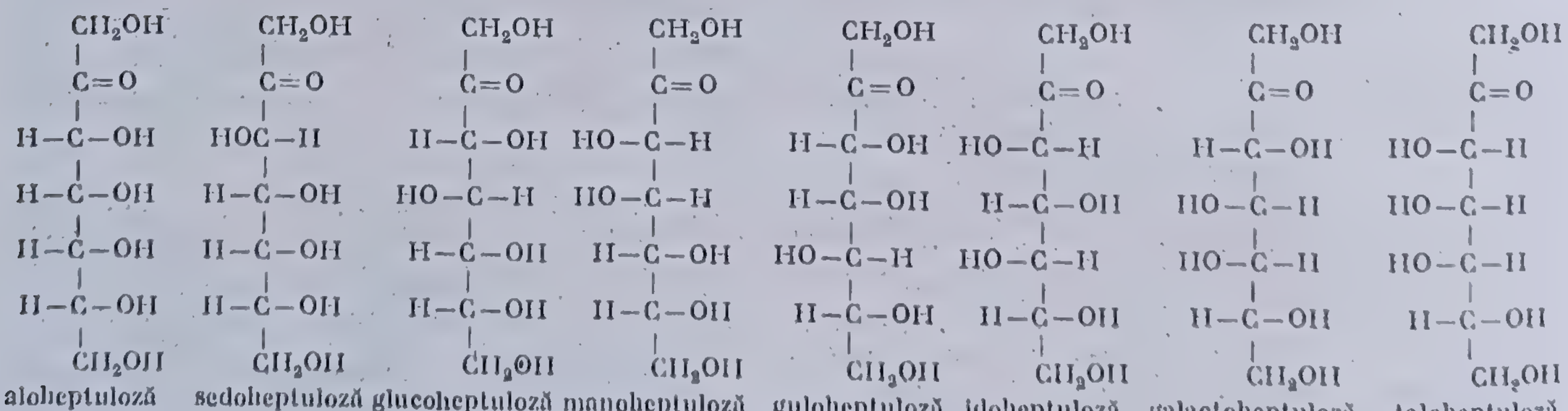
eritruloză



ribuloză — xiluloză



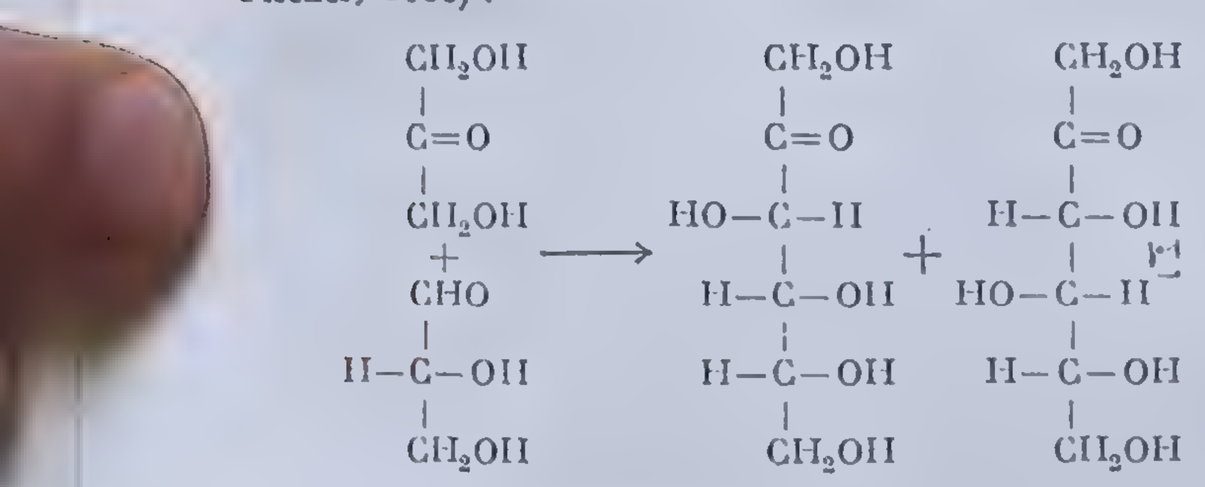
aluloză — fructoză — sorboză — tagatoză



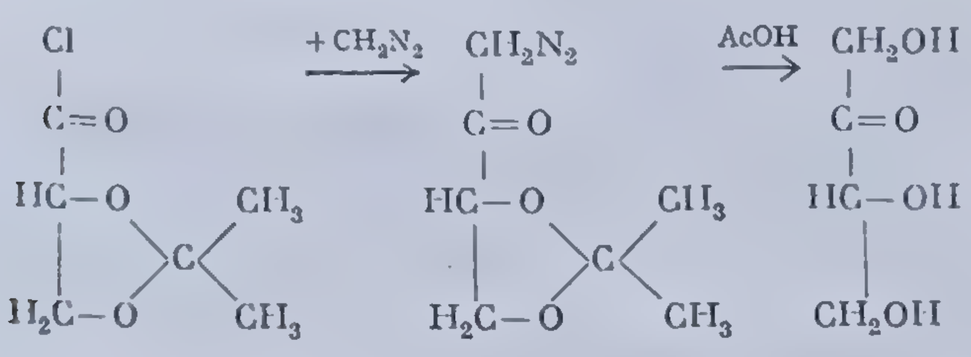
aloheptuloză — sedoheptuloză — glucoheptuloză — manoheptuloză — guloheptuloză — idoheptuloză — galactoheptuloză — taloheptuloză

Fig. 1

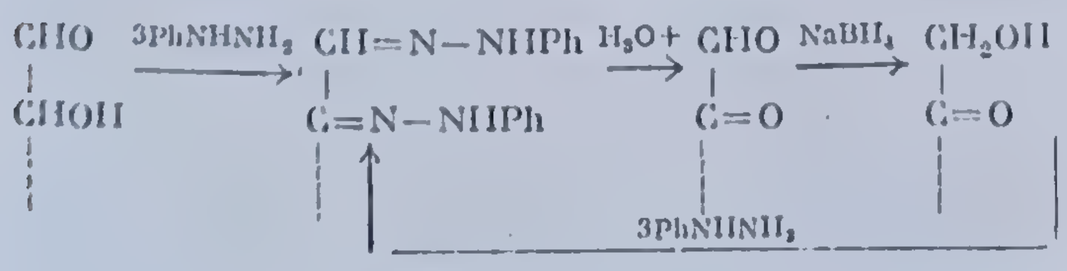
c. cu peste 5 atomi de carbon formează semicetali ciclici intramoleculari cu structură piranozică (cicluri de șase atomi) sau furanozică (cicluri de cinci atomi) ca și aldozele. Prin această ciclizare se generează o nouă grupă hidroxil la carbonul carbonilic (acesta devine chiral), numit hidroxil glicozidic, cu reactivitate mai mare decît celelalte grupe hidroxil. Între structurile ciclică și aciclică se stabilește un echilibru în care forma aciclică se găsește în proporție de numai 0,1—0,2%. C. se găsesc destul de mult răspîndite în produși naturali. Dintre cele 4 cetopentoze, doar două se găsesc în stare naturală: D-ribuloza, care joacă un rol esențial în asimilația dioxidului de carbon în plantele verzi și în degradarea aerobă a zaharidelor, și L-xiluloza identificată în urina bolnavilor de pentozurie. Dintre cetohexoze, fructoza este foarte răspîndită atît liberă (în fructele dulci, miere, alături de glucoză) sau combinată în dizaharide (zaharoză), trizaharide (gentianoză), tetrazaharide (stahioză) sau polizaharide (fructozani, levani, inulină); D-aluloza (D-psicoza) se găsește în stare liberă în melasa de trestie de zahăr; L-sorboza a fost identificată în sucul fermentat de scoruș (*Sorbus aucuparia*). S-au mai identificat și două cetoheptoze, D-manoheptuloza, în fructele de avocado, și D-sedoheptuloza în plantele din genul *Sedum* și în primule. La tratarea D-glicerinaldehidei cu hidroxid de bariu are loc întîi epimerizarea parțială la dihidroxiacetonă, urmată de o condensare de tip aldolic în care rezultă un amestec echimolecular de D-fructoză și D-sorboză (H.O.L. Fischer, 1936):



c. se pot prepara din clorurile acizilor aldonici cu diazometan (Gätzi, 1938, Wolfrom, 1943):



Un alt procedeu este adiția la acetonilderivații esterilor aldonici a unor reactanți Grignard ceea ce duce însă la amestecuri de c. Conversia aldozelor la c. epimere se realizează prin intermediul osonelor. Acestea se obțin prin tratarea aldozelor cu exces de fenilhidrazină, rezultînd osazone care hidrolizează în mediu acid la osone. Prin reducerea cu amalgam de sodiu sau cu borohidrură de sodiu, osonele se transformă în c. (E. Fischer). Caracteristica aldozelor și c. epimere este formarea acelorași osazone și osone:



Interconversia aldozelor la c. se mai realizează și prin tratarea cu piridină. De asemenea, în mediu slab bazic, monozaharidele suferă o epimerizare, rezultînd un amestec de echilibru. D-Glucoza tratată cu apă de var conduce după 5 zile la un amestec de 63,5% D-glucoză, 2,5% D-manoză și 31% D-fructoză, alături de 3% produși neidentificați (transpoziție L. de Bruyn-van Eckenstein, 1895). C. prezintă multe din reacțiile caracteristice atît ale grupei carbonil cetonice, cît și ale grupelor hidroxil alcoolice, asemănîndu-se în unele privințe cu aldozele. Prin reducere cu amalgam de sodiu sau de aluminiu, ori prin reducere electrolitică, se formează alcooli polihidroxilici. Prin tratarea c. cu acid cianhidric (metoda Kiliani) se formează în final aldoze cu catenă ramificată. C. sînt mai sensibile decît aldozele la acțiunea acizilor diluați. Din punct de vedere metabolic, c. manifestă o reactivitate deosebită, ceea ce le face să ocupe poziții foarte importante în metabolismul glucidic. Spre deosebire de aldoze, care sînt stabile și se folosesc deci ca elemente structurale în celule, c. fac obiectul unor transformări biochimice foarte energetice. O asemenea reacție cu urmări foarte importante este scindarea retroaldolică a c. Aceasta decurge sub influența unor aldolaze și are ca rezultat formarea unor fragmente polihidroxicarbonilice cu număr de atomi de carbon mai mic. Procesul inițiază două tipuri de transformări metabolice: *a*) catabolizarea zaharurilor și *b*) sinteza unor molecule mai mari prin disproporționare și condensare sau prin condensarea cu molecule mai mici (CO_2) la a căror captare participă. C. participă foarte rar la edificarea structurilor celulare, niciodată la a celor cu viață lungă, cele definitive le exclud cu desăvîrșire. Atunci cînd sînt policondensate, ca substanțe de rezervă, formînd policetoze, acestea nu ating grade prea mari de policondensare.

În privința metabolismului c. se impun unele precizări esențiale:

1) toate transformările c. decurg în stare fosforilată (fenomen general pentru zaharuri);

2) fosforilarea se realizează la ultimul atom de carbon al moleculei (cetotetrozele la C_4 etc.);

3) compușii difosforilați au radicalii fosforici la primul și la ultimul atom de carbon (ribulozo-1,5-difosfat, fructozo-1,6-difosfat, sedoheptulozo-1,7-difosfat);

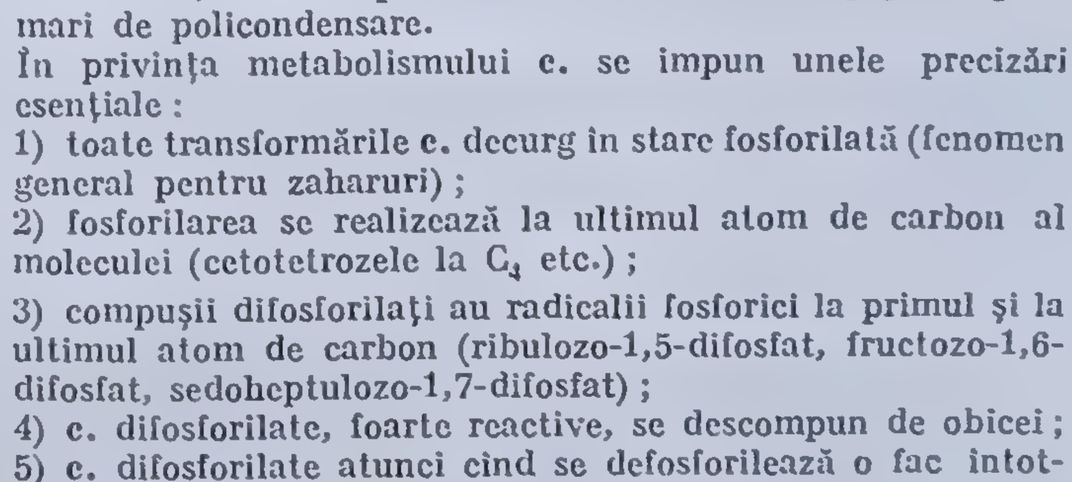
4) c. difosforilate, foarte reactive, se descompun de obicei;

5) c. difosforilate atunci cînd se defosforilează o fac întotdeauna la C_1;

6) transformările c. sînt catalizate în principal de aldolaze (notate în schemă cu AL), transcetolaze (notate în schemă cu TK) și transaldolaze (notate în schemă cu TA).

Trei dintre cele mai importante procese la care participă c. sînt:

A) *Transformarea hexozelor prin fermentație alcoolică pe calea glicolizei aerobe.* Esențială pentru acest proces este scindarea hexozelor la trioze. Acest proces trece prin etapa cheie:



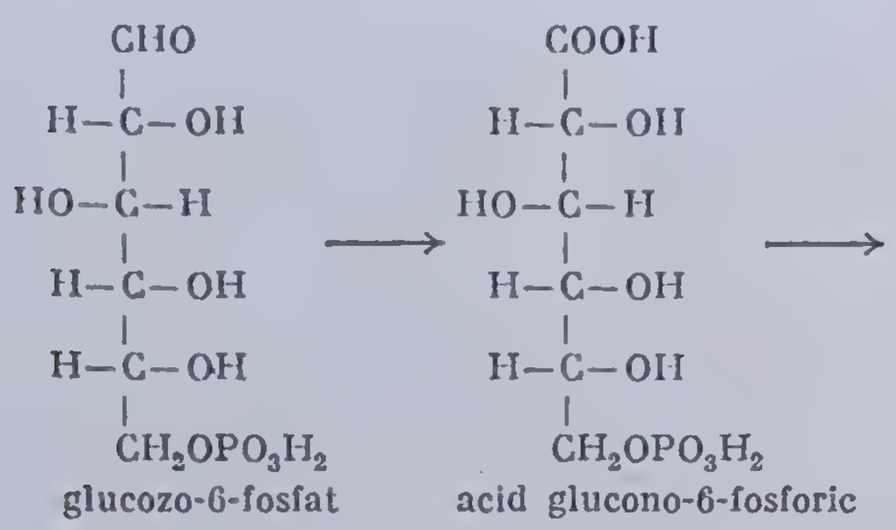
Procesul este o scindare retroaldolică și decurge de la c. foarte activă (difosforilată).

B) *Degradarea oxidativă a glucozei pe calea ciclului pentozofosfaților* (Warburg, Dickens, Horecker). Acest ansamblu de transformări cuprinde două etape distincte:

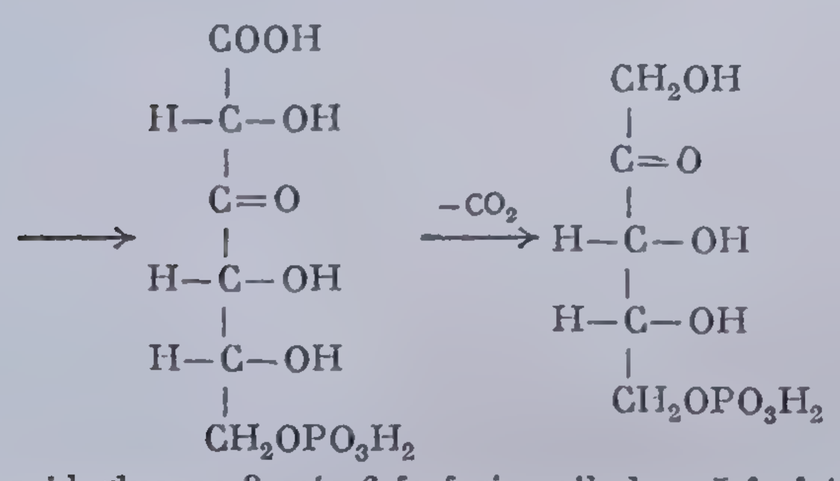
a) oxidarea glucozei pînă la ribulozo-5-fosfat,

b) ciclul propriu-zis al pentozofosfaților prin care din ribulozo-5-fosfat se regenerează cetohexoza activă (fructozo-6-fosfatul)

și trioza care și ea poate conduce la cetohexoze :

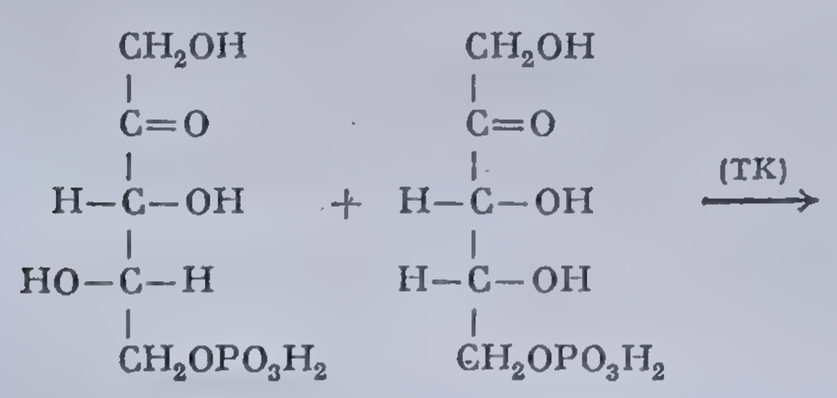


glucozo-6-fosfat acid glucono-6-fosforic

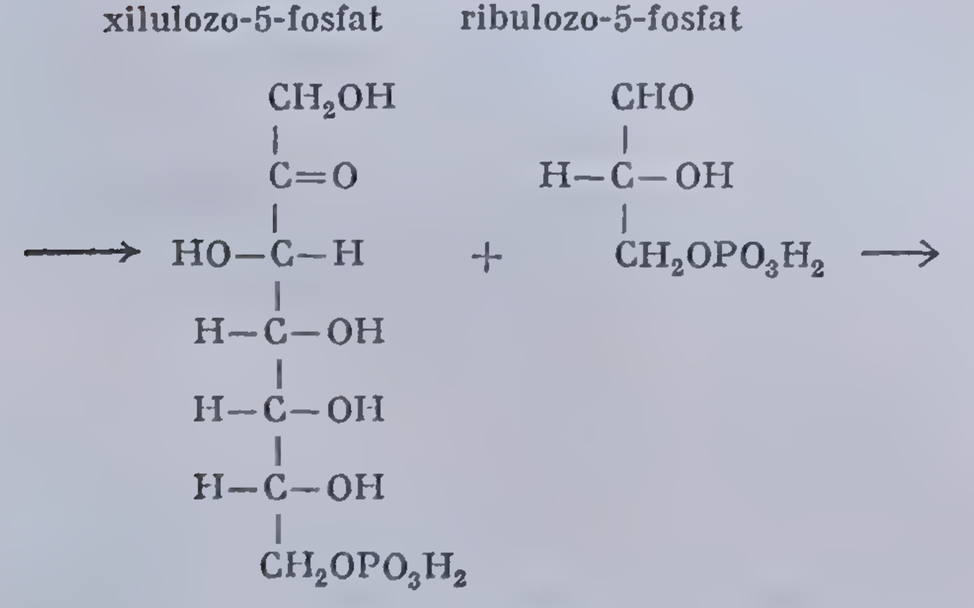


acid glucono-3-ceto-6-fosforic ribulozo-5-fosfat

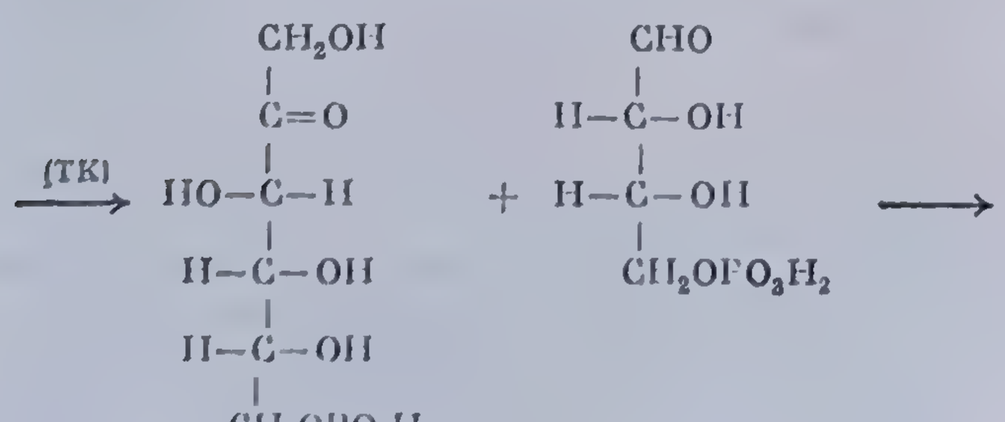
Ciclul propriu-zis al pentozofosfaților constă în următoarea succesiune de reacții :



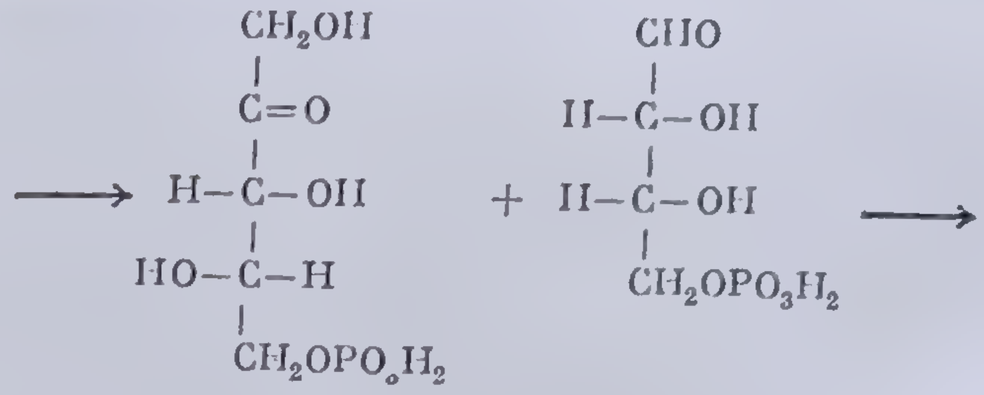
xilulozo-5-fosfat ribulozo-5-fosfat



sedoheptulozo-7-fosfat glicerinaldehid-3-fosfat



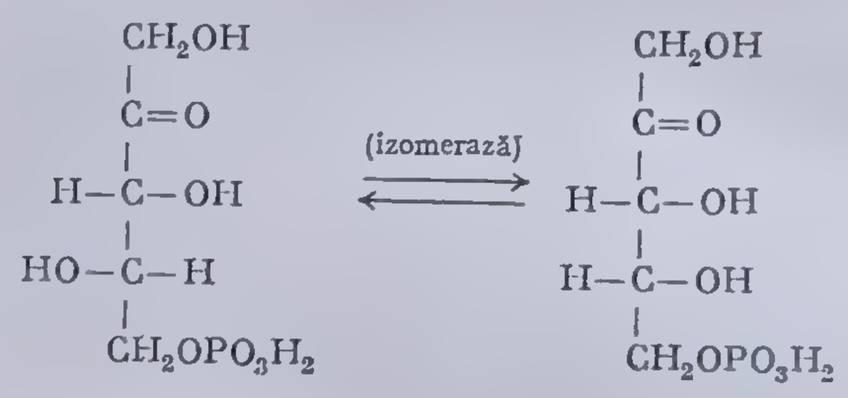
fructozo-6-fosfat eritrozo-4-fosfat



xilulozo-5-fosfat eritrozo-4-fosfat

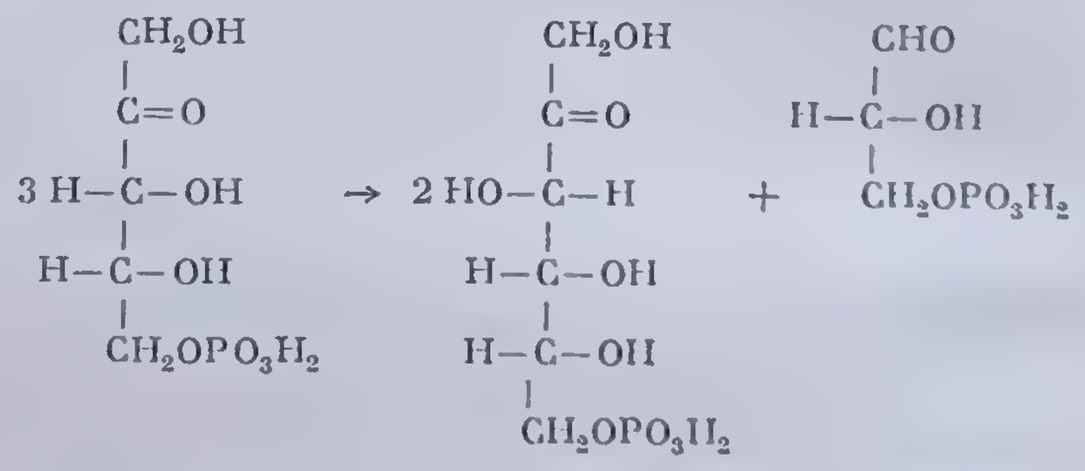
fructozo-6-fosfat glicerinaldehid-3-fosfat

După cum reiese din însumarea celor trei reacții consecutive, din 3 molecule de cetopentoză rezultă 2 molecule de cetohexoză și o moleculă de aldotrioză (evident, toate fosforilate). Cum ribulozo-5-fosfatul se formează din xilulozo-5-fosfat și invers prin reacția :



xilulozo-5-fosfat ribulozo-5-fosfat

procesul global va fi :

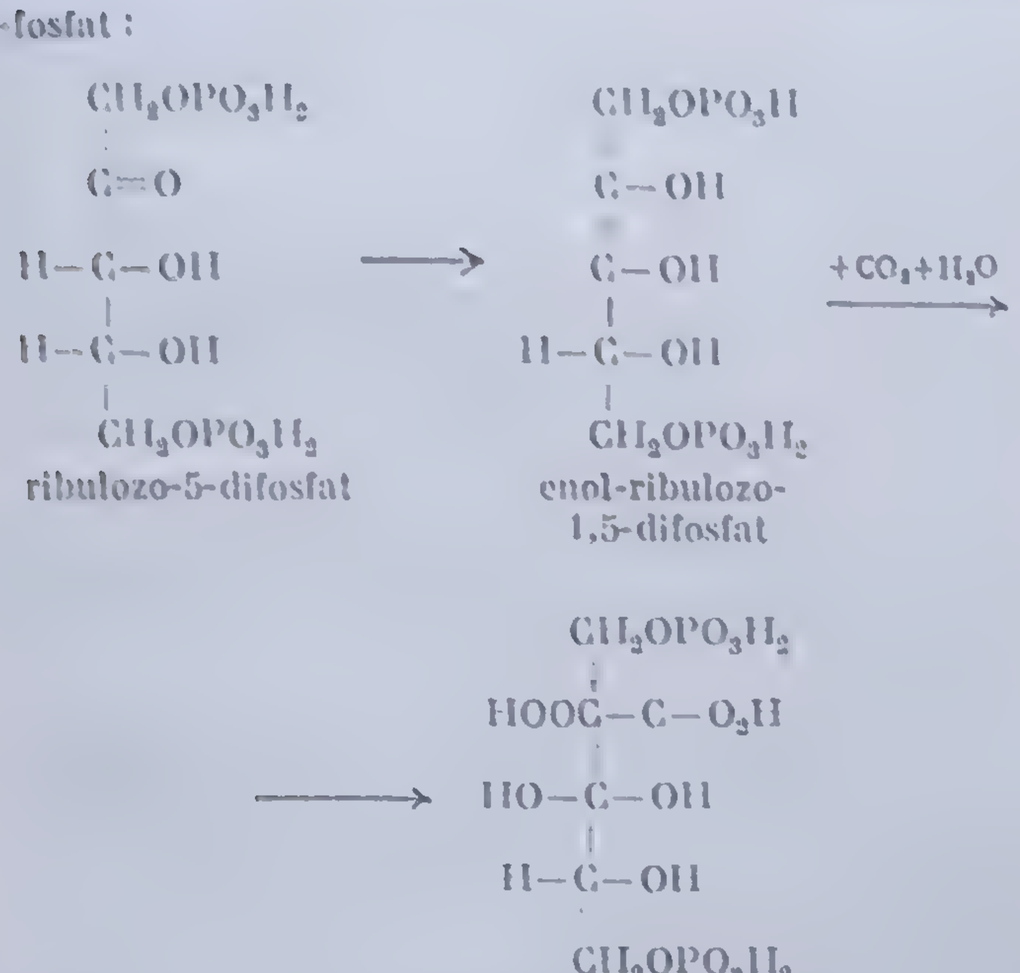


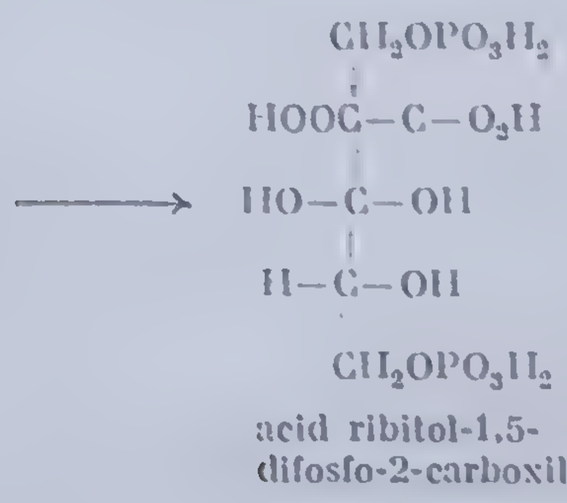
ribulozo-5 -fosfat fructozo-6-fosfat glicerinaldehid-3-fosfat

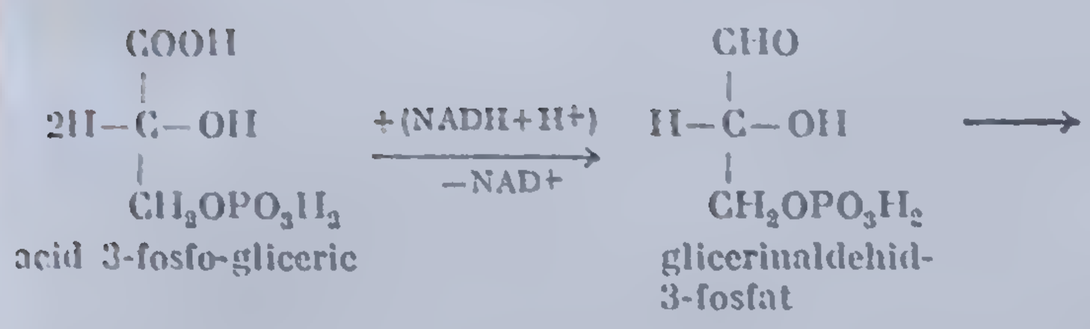
Evident, fructozo-6-fosfatul se va izomeriza la glucozo-6-fosfat și procesul se va relua, iar glicerinaldehid-3-fosfatul prin condensare aldolică va ajunge și el în aceeași situație.

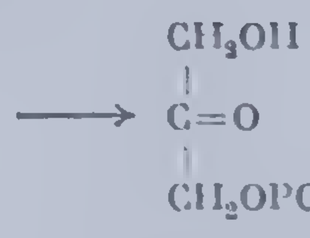
C. *Fixarea dioxidului de carbon în procesul fotosintezei cu formare ulterioară de glucide.* Procesul cuprinde două etape distincte : *a*) fixarea dioxidului de carbon la ribulozo-1,5-difosfat și transformarea pînă la doi moli de triozofosfat, și *b*) regenerarea ribulozo-1,5-difosfatului din trifosfați. Prima etapă implică adiția dioxidului de carbon la ribulozo-1,5-difosfat cu formarea acidului ribitol-1,5-difosfo-2-carboxilic și scindarea acestuia (printr-un proces de tip retroaldolic) la acid 3-fosfoglicerlc și reducerea acestuia la glicerinaldehid-

-3-fosfat :



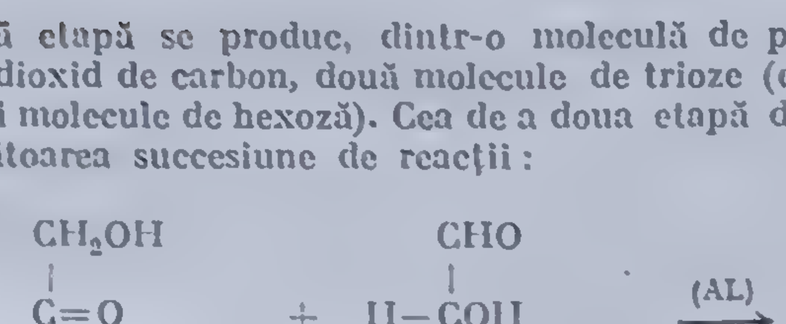


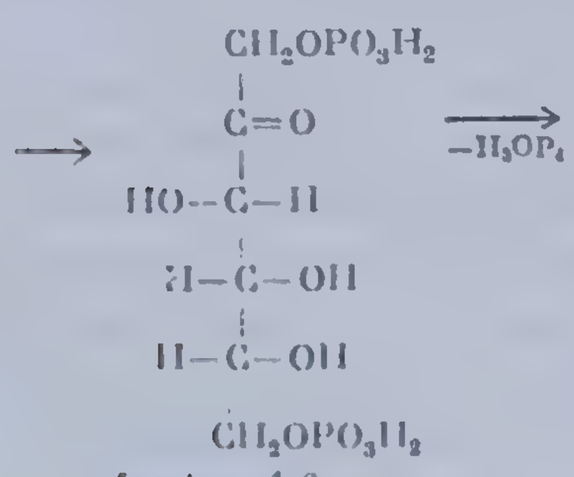


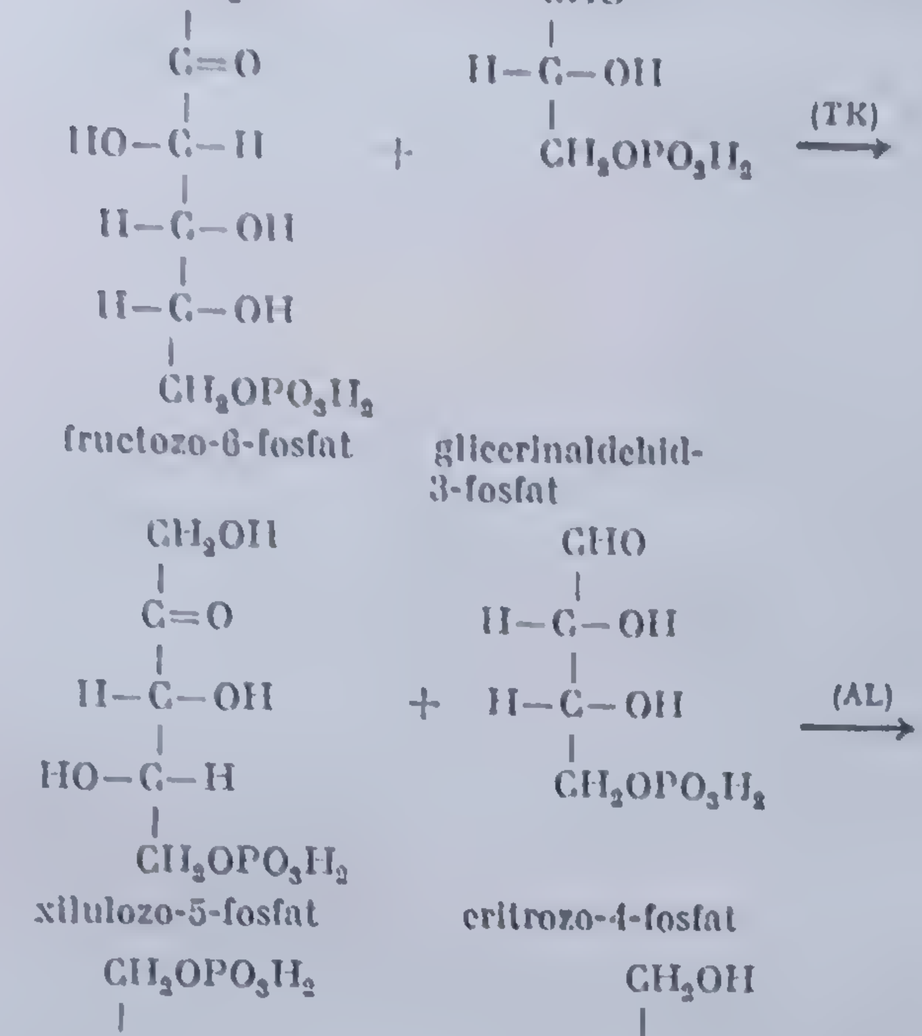


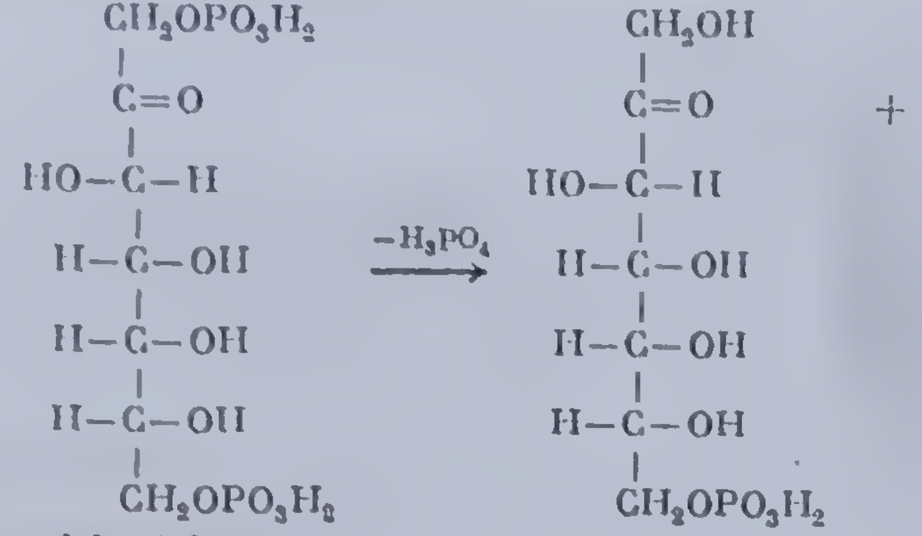
dihidroxiaceton-fosfat

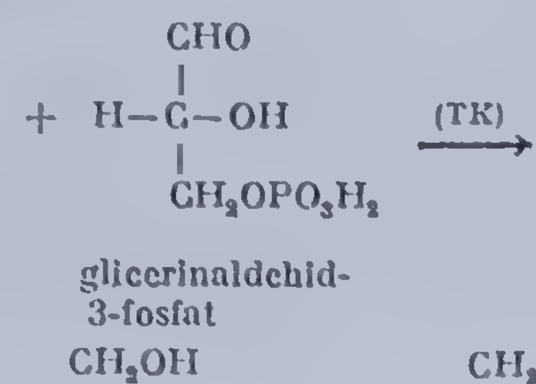
În această etapă se produc, dintr-o moleculă de pentoză și una de dioxid de carbon, două molecule de trioze (echivalentul unei molecule de hexoză). Cea de a doua etapă decurge prin următoarea succesiune de reacții :

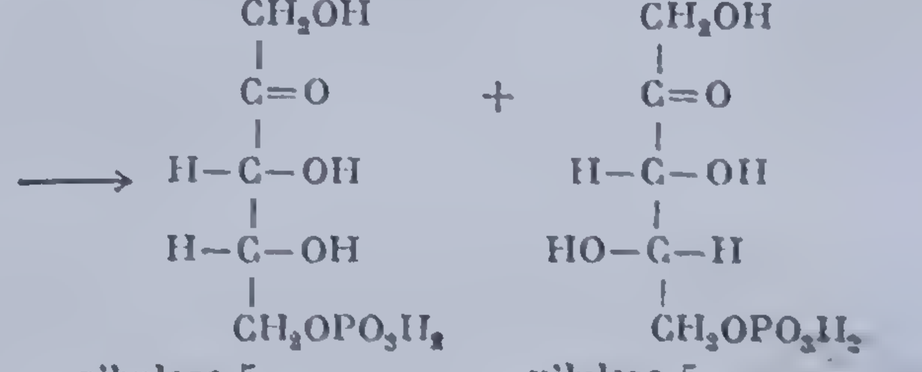




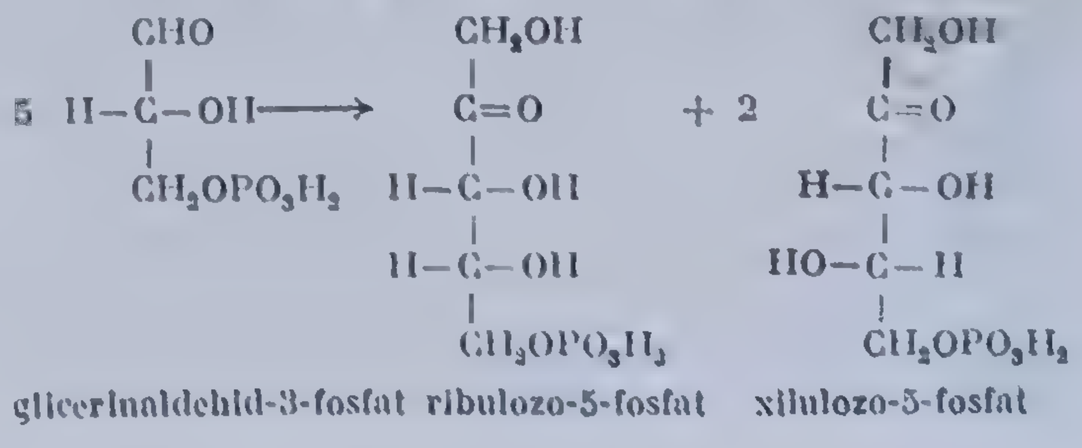






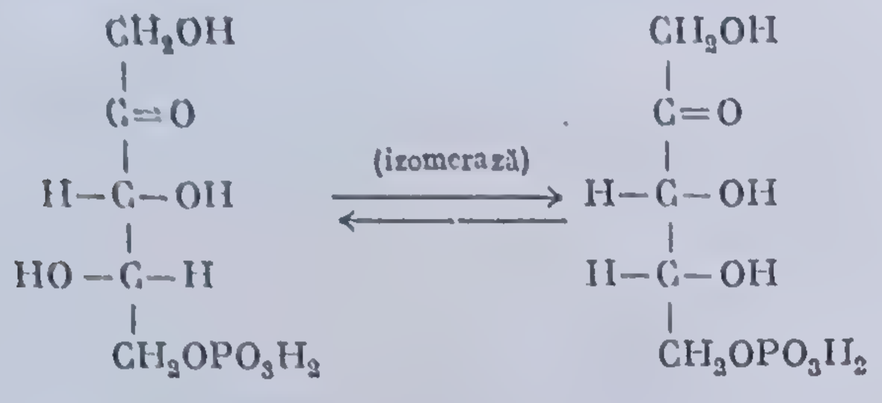


Însumînd cele patru reacții se va obține :



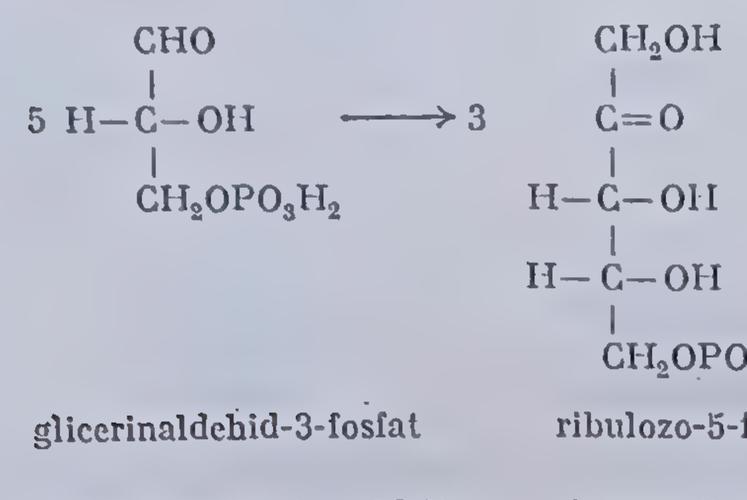
gliceralaldehid-3-fosfat ribulozo-5-fosfat xilulozo-5-fosfat

şi ţinînd seama că se produce reacţia :



xilulozo-5-fosfat ribulozo-5-fosfat

reacţia globală este :



gliceralaldehid-3-fosfat ribulozo-5-fosfat

În cele două condensări aldolice se formează, intermediar, două difosfocetoze, care pentru a putea reacţiona trebuie defosforilate (fructozo-1,6-difosfat → fructozo-6-fosfat şi sedoheptulozo-1,7-difosfat → sedoheptulozo-7-fosfat). Dacă aceşti radicali vor fi atribuiţi cetopentozelor formate, atunci două din trei vor fi apte de reluarea procesului. Se observă că rolul metabolic cel mai important revine c. care se dovedesc intermediari fundamentali atît în asimilaţia dioxidului de carbon la zaharuri, cît şi în transformarea acestora în dioxid de carbon şi hidrogen.

Dihidroxiacetona, $HOCH_2—CO—CH_2OH$, masa mol. 90,08, ace rombice cu p.t. 69...70°C, cu gust dulce. Dimerizează uşor, formînd cristale cu p.t. 78°C, care se depolimerizează în soluţie apoasă alcalină. Solubilă în apă, alcooli şi acetonă, greu solubilă în eter etilic şi acetat de etil, insolubilă în ligroină. Se obţine sintetic prin oxidarea glicerolului cu brom în prezenţă de carbonat de sodiu sau prin izomerizarea gliceralaldehidei în piridină. Se prepară prin fermentaţia glicerolului cu *Bacterium xylinum*. În mediu acid, dihidroxiacetona se transformă în metilglioxal, cu formarea intermediară a gliceralaldehidei :

$$HOCH_2—CO—CH_2OH \longrightarrow HOCH_2—CHOH—CHO \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\longrightarrow [CH_2=C(OH)—CHO] \longrightarrow CH_3COCHO$$

Formează combinaţie bisulfitică. Diacetilderivatul, ace cu p.t. 46...47°C (din eter etilic-eter de petrol), solubil în apă fierbinte ; dibenzoilderivatul, ace cu p.t. 120° (din alcool etilic) ; di-*p*-nitrobenzoilderivatul, cristale cu p.t. 197,5°C (din toluen) ; dietilcetal, cristale cu p.t. 90°C (din benzen), solubil în apă, alcool etilic, eter etilic, cloroform ; oximă, p.t. 84°C, solubilă în apă, alcool etilic, greu solubilă în eter etilic ; *p*-nitrofenilhidrazonă, cristale cu p.t. 160°C (din alcool etilic) ; benzoilhidrazonă, cristale cu p.t. 133°C (din alcool etilic).

Xiluloză, masa mol. 150,13. D-, sirop higroscopic, $[\alpha]_D^{18}$ — 33,2°, *p*-bromofenilhidrazonă, p.t. 128—129°C, $[\alpha]_D^{20}$ + 23,7°. L- (neizolată în stare liberă), fenilosazonă, p.t. 160—163°, $[\alpha]_D$ + 0,15° (piridină-alcool etilic), *p*-bromofenilhidrazonă, plăci galbene cu p.t. 130...131°C (din alcool etilic-apă). D-*Ribuloză*, masa mol. 150,13, sirop, $[\alpha]_D^{21}$ + 15,8°, *p*-nitrofenilhidrazonă, p.t. 168...169° (desc.).

D-*Aluloză* (D-ribocetohexoză, D-pseudofructoză, D-psicoză) masa mol. 180,16, sirop, $[\alpha]_D^{20}$ 3,1° (apă), diacetonilderivat p.t. 57...58,5°C, p.f. 104...105°C/0,3 mmHg, $[\alpha]_D^{20}$ — 98,2° (acetonă), fenilosazonă, p.t. 173—174°C (desc.), $[\alpha]_D^{20}$ — 19,2° (alcool etilic).

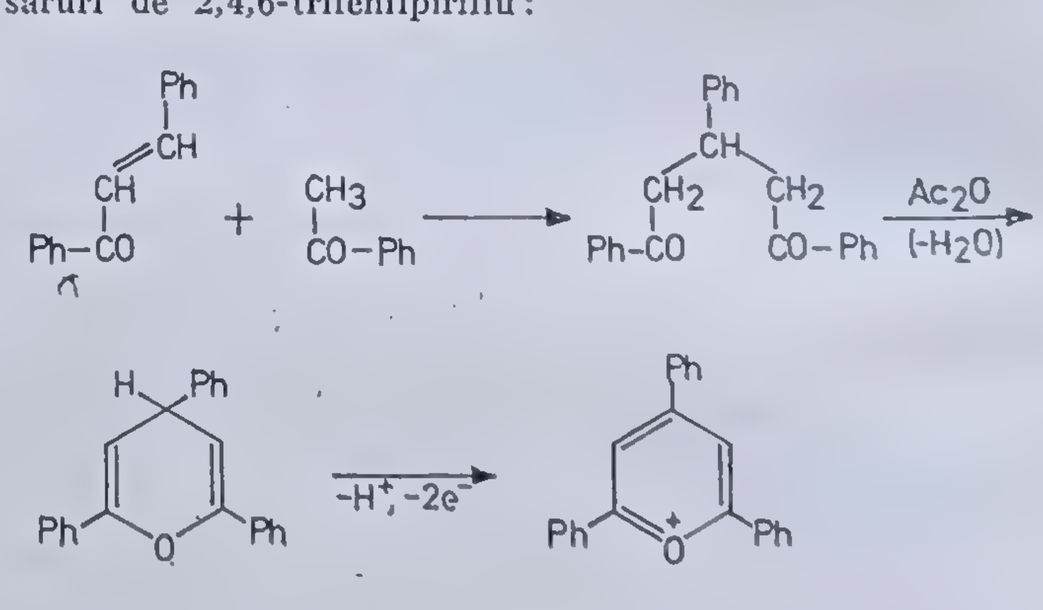
D-*Tagatoză*, masa mol. 180,16, cristale cu gust dulceag, p.t. 134...135°C, $[\alpha]_D^{20}$ + 1,0 (apă), solubilă în apă, parţial solubilă în alcool etilic, nu fermentează. Fenilosazonă, ace galbene cu p.t. 193...194°C, diacetonilderivat, p.t. 65...66°C, $[\alpha]_D^{20}$ + 81,5° (acetonă), + 71,8° (apă).

D-*Sedoheptuloză* (D-altroheptuloză), masa mol. 210,19, sirop. Prin reducere cu amalgam de sodiu formează un amestec de α- şi β-sedoheptitol. Fenilosazonă, cristale cu p.t. 197°C (desc.), *p*-bromofenilosazonă, cristale galbene cu p.t. 227...228°C (desc.).

Glucoheptuloză, masa mol. 210,19, D-, cristale rombice cu p.t. 171,4°C, $[\alpha]_D^{20}$ + 67,4° (apă), parţial solubilă în apă (10 g se dizolvă în 100 g apă la 14°C), greu solubilă în alcool absolut. α-Metilglicozidă, $C_8H_{16}O_7$, masa mol. 224,19, p.t. 138...140°C, $[\alpha]_D^{22}$ + 108,5° (apă), 1, 2, 3, 4, 5, 7-hexaacetilderivat, p.t. 112°C, $[\alpha]_D^{22}$ + 87°, osazonă, p.t. 109...110°C. Forma L- p.t. 73°C.

D-*Manoheptuloză*, masa mol. 210,19, prisme cu p.t. 152°C, $[\alpha]_D^{20}$ + 29°. V. şi *Aldoze* ; *Fructoză* ; *Sorboză*.

CHALCONĂ, $C_6H_5—CH=CH—CO—C_6H_5$ (benzilidenacetofenonă, fenil stiril cetonă), masa mol. 208,26, substanţă cristalină, galben deschis, p.t. 58°C, p.f. 345...348°C, solubilă în eter etilic, sulfură de carbon, cloroform, benzen, puţin solubilă în alcool etilic. C. se prepară prin condensarea crotonică a benzaldehidei cu acetofenona în cataliză bazică. Formează derivaţii normali ai cetonelor — oxima (p.t. 115...116°C), semicarbazona (forma α incoloră cu p.t. 168°C, forma β galbenă, care prin recristalizare sau încălzire la 170°C trece în forma γ incoloră cu p.t. 179...180°C), fenilhidrazona (p.t. 117...120°C). Prin iradiere dimerizează, formînd 4 forme dimere cu puncte de topire diferite (124°C, 225°C, 175°C, 195°C). Condensează cu acetofenona în prezenţa unui agent deshidratant (anhidridă acetică) şi a unui agent dehidrogenat (clorură ferică sau o a doua moleculă de c.) şi formează săruri de 2,4,6-trifenilpiriliu :



Reacţionează uşor cu reactivii Grignard prin adiţie 1,4. Enolul intermediar este relativ stabil şi poate fi izolat :

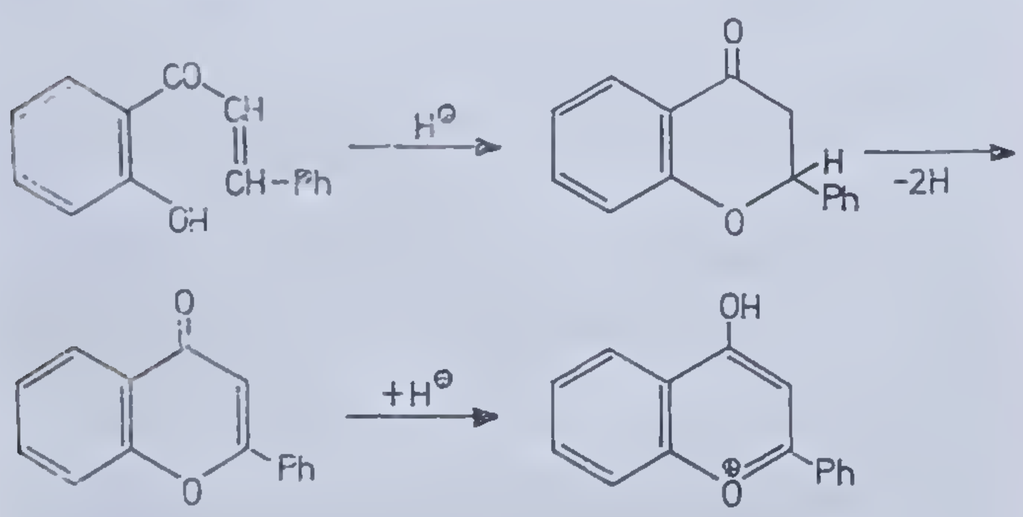
$$PhCH=CH—COPh + RMgX \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [PhCH(R)CH=C(OH)Ph] \rightleftharpoons PhCHRCH_2COPh$$

Denumirea de c. s-a extins la hidroxiderivaţii benzilidenacetofenonei care se întîlnesc în numeroase specii vegetale. *Buteina* (3,4,2',4'-tetrahidroxichalcona) se găseşte sub formă de glicozid într-o specie de flori şi se utilizează drept colorant natural galben-portocaliu sub numele de Tesu. *Salipurpurolul* (4,2', 4',6'-tetrahidroxichalcona) se găseşte ca glicozid în unele

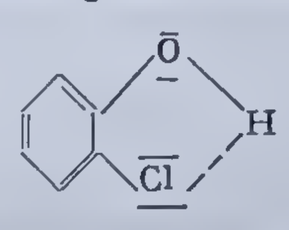
specii de salcie. *Carlamina*, un glicozid derivat de la salipurpurol, este cunoscutul colorant galben extras din florile de șofran. *Curcumina*, di(4-hidroxi-3-metoxicinamoil)metanul, este colorantul galben natural din rădăcinile de *Curcuma*, utilizat din antichitate drept colorant substantiv al bumbacului. Datorită tautomeriei ceto-enolice, curcumina se poate utiliza și ca indicator acid-bazic.

o-Hidroxichalconele se ciclizează în mediu acid la flavanone, care pot fi apoi transformate în flavone. Acestea se protonează sau se alchilează ușor, dînd săruri de flaviliu:

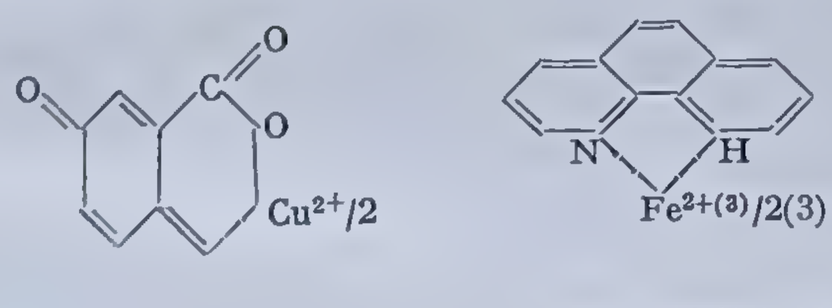


CHELATORI (AGENȚI CHELATORI), compuși chimici capabili de a forma structuri ciclice stabile, numite cicluri chelatice. Aceste structuri de 5 sau 6 atomi, mult mai rar de 4 sau de mai mult de 6 atomi, au datorită ciclității lor și numele de complecși interni, aceasta deoarece ambele grupări active care realizează ciclul aparțin aceleiași molecule. Un asemenea ciclu se poate închide în două situații (în ambele printr-un proces de coordinare), și anume:

a) prin coordinarea unui atom de hidrogen, legat de un element electronegativ, la un atom care posedă electroni neparticipanți sau angajați într-o legătură multiplă, sau chiar aflați într-un nor aromatic. Altfel spus, un asemenea ciclu se poate închide printr-o legătură de hidrogen:



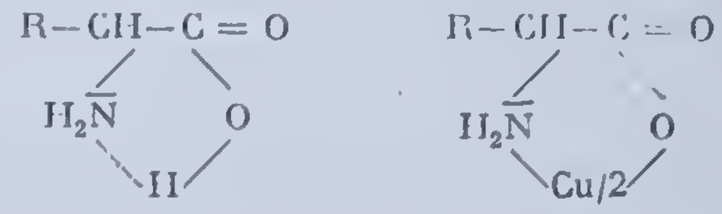
b) prin coordinarea electronilor neparticipanți ai unui element (electronegativ) la un metal cu deficit de electroni (Al, Be etc.) sau cu orbitali vacanți (Mn, Fe, Co, Ni, Cu etc.)



Tot în această categorie intră și unii compuși ciclici ai borului, de mare interes biologic (v. *Borociclina*), sau unii complecși ai beriliului, magneziului, calciului (de exemplu compuși cu etilendiaminotetraacetatul de sodiu) sau ionoforii.

Sfera noțiunii cuprinde și o parte din forțele de hidratare sau, în general, așa cum spunea Werner, „valențele reziduale". În momentul de față, practic nu există domeniu al chimiei în care acest fel de complecși să nu aibă un rol deosebit de mare. Chimia chelatică are implicații în domeniile chimiei analitice, chimiei biologice, chimioterapiei (prin chelatoterapie), chimiei anorganice, chimiei organice, chimiei bioorganice etc. Chimia analitică, de exemplu, cunoaște numeroase reacții specifice de dozare a unor elemente, bazate pe formarea c. (de ex. Co cu alfa-nitrozo-beta-naftolul), numeroase metode pentru mascarea unor elemente (Fe cu pirofosfați), precum și un capitol special de dozare a elementelor prin formare de c.: complexometria care se mai numește și chelatometria.

Dintre cazurile cele mai generale de complecși chelatici, dăm ca exemplu complecșii aminoacizilor (de ambele tipuri):



antibioticele din clasa macrolidelor, o categorie naturală de ionofori, ionoforii artificiali, complecși folosiți la dozarea unor aminoacizi prin derivatizare (3-nitrozo-tirozina cu Hg^{2+} în reacția Millon) și, în fine, complecșii de mare importanță implicați în cataliza enzimatică (Fe-porfirinic din hemoglobină, citocromi, peroxidază, catalază etc., Fe din feredoxine, Cu din hemocianine, Co din vitaminele B_{12} etc.). Chelatoterapia înregistrează în România progrese din ce în ce mai mari; în anul 1983 R. și I. Dinu realizează rodilemidul, antiviral chelatic utilizat cu bune rezultate în virozele neurotrope, și avînd la bază experimentele anterioare ale dr. Gh. D. Grigorescu.

În această direcție s-a ajuns la sintetizarea după modelul unor compuși naturali a unor agenți c. care s-au dovedit a avea o puternică acțiune antibiotică. Acțiunea lor se întemeiază pe formarea unor c. ai cationilor alcalini (este vorba de chelați de solvatare). Deși avînd încă sarcină electrică, acești chelați au o mare solubilitate în fazele lipidice, putînd astfel străbate anumite bariere membranale care în mod fiziologic blochează translocarea lor. Menționăm, în privința transportului de acest tip, importanța față de aspectul electric al regiunilor respective, astfel încît se poate întrezări rolul mare al combinațiilor chelatice în procesul propagării impulsului nervos și implicit în eventualul tratament al disfuncțiilor originate de perturbările la acest nivel. De asemenea combinațiile chelatice prezintă o mare importanță pentru procesele catalitice, în special în chimia organică, unde formarea complecșilor chelatici a fost implicată în mecanismele atît de actuale ale catalizei stereospecifice.

CHELAȚI METALICI, compuși coordinativi care se caracterizează prin prezența în sfera lor de coordinare a unor liganzi legați la ionul metalic prin mai mult decît un atom donor, astfel încît formează cu acesta un heterociclu, denumit ciclu chelat. Liganzii, molecule sau ioni care funcționează în acest mod, sînt cunoscuți sub denumirea de *agenți de chelare* (v. *Chelatori*). Procesul de formare a unui **c.m.** este cunoscut sub denumirea simplă de chelare. Termenul de chelat a fost propus, în anul 1920, de Morgan și Drew și derivă din grecescul *chele* = gheară de rac. **C.m.** pot fi de tip anionic, cationic sau neutru din punct de vedere electric. **C.m.** de tip neutru au fost denumiți inițial „complecși interni". Semnificația termenului „intern" pare să fie legată de faptul că un astfel de **c.m.** nu are sferă exterioară. În momentul de față, denumirea este mai puțin folosită. Sistemele a căror proprietate de a funcționa ca agenți de chelare este cunoscută sînt foarte numeroase și de natură diversă, ceea ce generează o diversitate de structuri pentru **c.m.** Formarea **c.m.** cunoaște multiple implicații în multe domenii ale chimiei (chimie anorganică, chimie organică, chimie analitică, chimie fizică), fiind fundamentală în multe procese biologice vitale și cunoscînd aplicații al căror număr crește în mod vertiginos în domeniul medicinei ca și în procese industriale. Acest lucru trebuie corelat cu faptul că procesul de chelare determină uneori modificări profunde ale caracteristicilor chimice și fizice ale componenților, ion metalic și liganzi, cu consecințe care se fac simțite atît în domeniul chimiei cît și al biologiei.

Condiții de chelare. Posibilitatea formării unui **c.m.** ca și proprietățile lui generale sînt determinate într-o măsură considerabilă de natura (electronică și sferică) a celor doi com-

ponenți, ionul metalic și agentul de chelare. Pentru a funcționa ca agenți de chelare, liganzii trebuie să răspundă la cel puțin două condiții și anume: să conțină cel puțin două grupări funcționale ale căror atomi donori să fie capabili de coordinare la același atom metalic; grupările funcționale să fie astfel dispuse în ligand încît să facă posibilă din punct de vedere steric formarea unui ciclu care să includă și ionul metalic. Prima condiție impune un anumit grad de flexibilitate a moleculei ligandului, astfel încît aceasta să poată adopta ușor conformații în care atomii donori să ocupe poziții adiacente în sfera de coordinare, fără devieri mari de la unghiurile de legătură normale. Cea de a doua condiție se referă la faptul că prezența unor substituenți voluminoși în molecula ligandului poate împiedica apropierea acestuia de metal, astfel încît procesul de chelare poate fi împiedicat. Acest ultim efect este cunoscut ca împiedicare sterică. Prezența grupărilor funcționale și realizarea cerințelor sterice (condițiile menționate) sînt necesare, dar nu întotdeauna suficiente, pentru formarea unui ciclu chelat. Astfel, în soluție apoasă, funcție de valoarea *p*H-ului, poate avea loc protonarea liganzilor astfel încît unii sau chiar toți atomii donori să devină inaccesibili pentru coordinare. De exemplu, la valori suficient de joase ale *p*H-ului, un ligand, potențial agent de chelare, poate funcționa ca ligand monodentat datorită protonării acestuia, cum se observă în combinația: $[PtCl_2(NH_2CH_2\cdot COOH)_2]$. Proprietățile ionului metalic care afectează formarea unui chelat sînt, în general, acelea care sînt semnificative pentru formarea compușilor coordinativi, independent dacă ligandul este un agent de chelare sau nu, și anume: structura electronică a ionului metalic, volumul și starea lui de oxidare, numărul de coordinare și stereochimia, natura legăturii metal-ligand. Cu toate acestea, pentru unele metale, anumite numere de coordinare, stereochimii și stări de oxidare sînt realizate numai în chelații lor. Uneori ionul metalic induce într-un chelat o anumită particularitate, prin care acesta se deosebește de compușii analogi ai altor elemente. În acest sens se poate menționa faptul că, dintre chelații pe care metalele tranziționale în stare de oxidare doi îi formează cu baza Schiff tetradentată bis-salicilaldehida-etilendiimină, (Salen), numai compusul în care ionul metalic este cobaltul funcționează ca transportor de oxigen. De asemenea, prezența anumitor metale în produse naturale, magneziu (clorofilă), fierul (hemoproteine), cobaltul (vitamina B_{12}), conferă chelaților respectivi proprietăți care le dă posibilitatea de a-și îndeplini funcțiile în organismele vii. Numărul și varietatea moleculelor pentru care s-a stabilit proprietatea de a funcționa ca agenți de chelare a crescut în mod vertiginos în ultima perioadă de timp. Cel mai general criteriu de clasificare al acestora este capacitatea lor de coordinare, apreciată prin numărul atomilor prin intermediul cărora ligandul respectiv se poate lega la un ion metalic dat. Pe baza acestui criteriu, agenții de chelare pot fi clasificați în di-, tri-, tetra-, penta-, respectiv hexadentați. În formarea unui **c.m.**, un agent de chelare multidentat poate să nu folosească toți atomii lui donori, de exemplu un agent de chelare potențial hexadentat poate funcționa ca pentadentat, comportare observată pentru un număr mare de liganzi de acest tip. Există și alte moduri de clasificare a agenților de chelare dintre care merită să fie menționate cele bazate pe natura grupărilor funcționale ca și pe particularitățile structurale ale moleculei ligandului. Astfel pe baza primului criteriu, liganzii bidentați, care sînt nu numai cei mai numeroși ci și cei mai diverși ca natură, pot fi clasificați în trei categorii, și anume: liganzi care conțin două grupări bazice; liganzi ce conțin două grupări acide, respectiv liganzi conținînd o grupare acidă și una bazică. Liganzii cu două grupări bazice coordinează ca specii neutre, chelatul rezultat avînd aceeași sarcină ca și ionul metalic. Din această categorie de agenți de chelare trebuie menționate în primul rînd diaminele alifatice, de exemplu etilendiamina, sau heterociclice, ca dipiridilul și fenantrolina. Etilendiamina este unul dintre primii agenți de chelare folosiți de Werner, iar compușii coordinativi ai unor metale ca platina și cobaltul, conținînd acest ligand, au procurat multe din datele experimentale pe care s-a bazat atribuirea configurației geometrice compușilor respectivi. Altă categorie de liganzi bidentați de același tip sînt difosfinele și diarsinele, care datorită capacității lor π-acceptoare pot stabiliza stări de oxidare și numere de coordinație mai puțin obișnuite pentru metalele tranziționale. În cazul liganzilor care conțin două grupări acide, de exemplu anionul unui acid dicarboxilic ca: acid oxalic, malonic, succinic etc. fiecare ligand coordinat reduce sarcina pozitivă a ionului metalic cu două unități. Cu astfel de liganzi se formează de obicei specii anionice, de exemplu $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$. Pentru liganzii care conțin o grupare acidă și una bazică, al căror număr și diversitate este relativ mare, este caracteristică proprietatea de a forma **c.m.** neutri din punct de vedere electric. În astfel de sisteme, funcție de starea de oxidare a ionului metalic, **c.m.** pot să apară atît ca specii neutre, ceea ce reprezintă cazul general, cît și sub formă de specii încărcate. De exemplu, un ion metalic de tipul M^{2+} pentru care este caracteristic un număr de coordinare patru formează cu un astfel de ligand, HL, un chelat de tipul $[ML_2]$, iar un ion M^{3+} pentru care este caracteristic un număr de coordinație șase formează în aceleași condiții o specie de tipul $[ML_3]$. Din această categorie de liganzi pot fi menționate în primul rînd β-dicetonele și α-aminoacizii, care reprezintă clase importante de agenți de chelare bidentați. În forma ceton-enolică o β-dicetonă conține o grupare funcțională acidă și una bazică. Aciditatea hidrogenului enolic depinde de natura celorlalte grupări prezente în moleculă. Astfel acetilacetona este un acid slab în soluție apoasă, în timp ce trifluoroacetilacetona prezintă o aciditate crescută datorită prezenței grupării trifluorometil puternic electronegativă. Acetilacetona, cea mai simplă β-dicetonă, a fost primul agent de chelare folosit de Werner. Un număr considerabil de elemente — metale și semimetale — formează chelați cu β-dicetonele și în multe cazuri aceștia sînt exemple de aranjamente stereochimice interesante. Cei mai mulți **c.m.** conținînd acetilacetona ca ligand sînt specii neutre, adevărați complecși interni, care aparțin următoarelor tipuri generale: $[M^{II}(acac)_2]$ (M=Be, Cu, Zn, Cd, Pd, Pt etc.); $[M^{II}(acac)_3]$ (M=Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ti, Mo etc.), respectiv $[M^{III}(acac)_4]$ (M=Zr, Hf, Ce, Th, U, Pu etc.). În unele cazuri însă **c.m.** ce conțin acetilacetona sînt complecși cationici sau anionici. Astfel spre deosebire de elementele mai grele ca Zr, Ce și Th, care pot prezenta în compușii lor coordinativi numărul de coordinare opt, siliciul și titanul în stare de oxidare patru, al căror număr de coordinare maxim este șase, formează cu acetilacetona specii cationice de forma $[M(acac)_3]^+$. O comportare asemănătoare se întîlnește și la bor care formează specia $[B(acac)_2]^+$. În alte cazuri însă acetilacetonații sînt specii anionice. Astfel pe lîngă speciile neutre de tipul $[M(acac)_3]$, lantanoidele pot forma și specii anionice de tipul $[M(acac)_4]^-$, în care elementul respectiv realizează cifra de coordinație opt. O altă categorie de agenți de chelare, care pot funcționa ca liganzi bidentați sînt cei de forma generală $C_2S_2R_2$ (unde R poate fi CN, C_6H_5, CF_3, CH_3,H) cu atomi donori sulf. În compușii coordinativi pe care îi formează cu ioni ai metalelor tranziționale, liganzii de acest tip pot funcționa atît ca specii neutre, cît și anionice, mono-, respectiv dianionice. Interesul deosebit pe care îl prezintă **c.m.** ce conțin acești liganzi constă, în primul rînd, în faptul că aceștia au permis stabilizarea unei structuri plan-pătrate, pentru o varietate mare de ioni metalici, în chelații cu număr de coordinație patru și o structură neobișnuită de prismă trigonală în combinațiile cu număr de coordinație șase; în al doilea rînd, chelații care conțin acești liganzi prezintă proprietatea deosebită de a participa ușor la reacții reversibile de transfer de electroni fără modificarea geometriei coordinației. Acest lucru a permis obținerea unei varietăți relativ mari de specii cu sarcină totală diferită de

exemplu

$[NiS_4C_4(C_6H_5)_4]^p$ ($p = -2, -1, 0, +1$), respectiv

$[ReS_6C_6(C_6H_5)_6]^p$

($p = -3, -2, -1, 0, +1$). Dintre liganzii cu capacitate de coordinare mai mare decît doi merită să fie menționate cîteva categorii deosebit de importante prin numărul și diversitatea mare de **c.m.** pe care îi pot genera, și anume: poliamine alifatice, baze Schiff, acizi aminopolicarboxilici și polieteri macrociclici, ultima categorie reprezentînd tipuri noi de agenți de chelare relativ recent descoperiți. Din prima categorie pot fi menționate poliaminele: dietilentriamina (dien), trietilentetramina(trien), tetraetilenpentamina(tetren), care pot funcționa ca liganzi tri-, tetra-, respectiv pentadentați. Datorită flexibilității moleculei lor, liganzii de tipul menționat își pot manifesta în **c.m.** pe care îi formează capacitatea de coordinare maximă. Bazele Schiff care, pe lîngă atomul de azot al grupării azometinice, posedă cel puțin încă o grupare funcțională, de obicei OH, astfel situată încît prin coordinare la ionul metalic să se poată forma un ciclu chelat de cinci sau șase membri, reprezintă o categorie deosebit de importantă de agenți de chelare, prezentînd o gamă foarte variată de posibilități de legare. Această comportare este determinată, în primul rînd, de caracterul potențial polidentat al acestor liganzi (au fost preparate baze Schiff di-, tri-, tetra-, penta- și hexadentate), iar, în al doilea rînd, de faptul că particularitățile structurale și electronice ale acestor liganzi determină stereochimii foarte variate în combinațiile pe care le formează cu diferite metale. Aceste particularități ale liganzilor baze Schiff au permis obținerea unor serii de chelați cu un metal dat, ale căror proprietăți au putut fi modificate mai mult sau mai puțin sistematic, funcție de modificările stereochimice și electronice ale ligandului. Datorită acestui fapt, bazele Schiff reprezintă o categorie de agenți de chelare foarte utilă pentru studiul aspectelor stereochimice ale **c.m.** și ale reactivității liganzilor coordinați. Acizii aminopolicarboxilici, cunoscuți sub denumirea de complexoni, reprezintă o altă categorie, deosebit de importantă, de agenți de chelare. Dintre aceștia, cei mai folosiți sînt acizii iminodiacetic $NH(CH_2COOH)_2$, nitrilotriacetic $N(CH_2COOH)_3$ și etilendiamintetraacetic $(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$, care prezintă proprietatea de a forma compuși stabili, solubili în apă, cu ionii multor metale, printre care și ionii Mg^{2+} și Ca^{2+}. Pe această proprietate se bazează folosirea acestora în metodele analitice. Acidul etilendiamintetraacetic, a cărui moleculă este suficient de flexibilă, poate funcționa ca un agent de chelare hexadentat cu formarea unor combinații de tipul $[M^{III}(EDTA)]^{-1}$. Capacitatea complexonilor de a forma chelați foarte stabili cu un număr mare de metale a condus la dezvoltarea aplicațiilor lor în diverse domenii (industrie, sisteme biologice, analiza chimică). Altă categorie de liganzi care pot funcționa ca agenți de chelare, relativ recent descoperiți, sînt sisteme cu structură macrociclică ce conțin, ca atomi donori, oxigen, azot sau sulf. Molecula acestor liganzi este astfel constituită încît permite formarea unei cavități centrale înconjurată de un înveliș aromatic sau alifatic. Diametrul cavității depinde de numărul atomilor donori și de lungimea lanțului de atomi de carbon care îi leagă. În condițiile în care mărimea cavității și a unui ion metalic dat sînt asemănătoare, ultimul poate fi complexat și reținut foarte puternic în cavitate. Datorită faptului că este posibil să se obțină molecule cu cavități de diferite mărimi, este de așteptat ca liganzii de acest tip să prezinte o capacitate de complexare de mare selectivitate față de ionii metalici. Un exemplu de eter macrociclic, care face parte din categoria speciilor cunoscute sub denumirea de compuși coroană, este reprezentat în fig. 1, inelul macrociclic fiind format din 18 atomi dintre care șase sînt atomi de oxigen. Eterii de acest tip prezintă un interes special, deoarece formează cu ioni ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase combinații caracterizate printr-o stabilitate apreciabilă. Importanța combinațiilor pe care metalele alcaline le formează cu polieteri macrociclici rezidă în asemănarea lor structurală cu combinațiile pe care elementele sodiu și potasiu le formează cu unele antibiotice, care apar în mod natural, și în consecință permit stabilirea rolului pe care ionii acestor elemente îl au în sisteme biologice. Pe lîngă polieterii macrocicilici au fost obținute și diamine macrobiciclice, a căror selectivitate față de ioni metalici ca Na^+ și K^+ poate fi asigurată prin varierea convenabilă a mărimii cavității. Agenții de chelare cu capacitate de coordinare mai mare decît doi ar putea fi caracterizați și pe baza particularităților lor structurale, de care depinde flexibilitatea moleculei respective și, în consecință, posibilitățile de coordinare ale acestora. Pe baza acestui criteriu, agenții de chelare tridentați ar putea fi clasificați în liganzi plani și liganzi neplani. Într-un chelat cu structură octaedrică, un ligand tridentat plan poate ocupa cele șase poziții într-un singur aranjament (fig. 2), în care

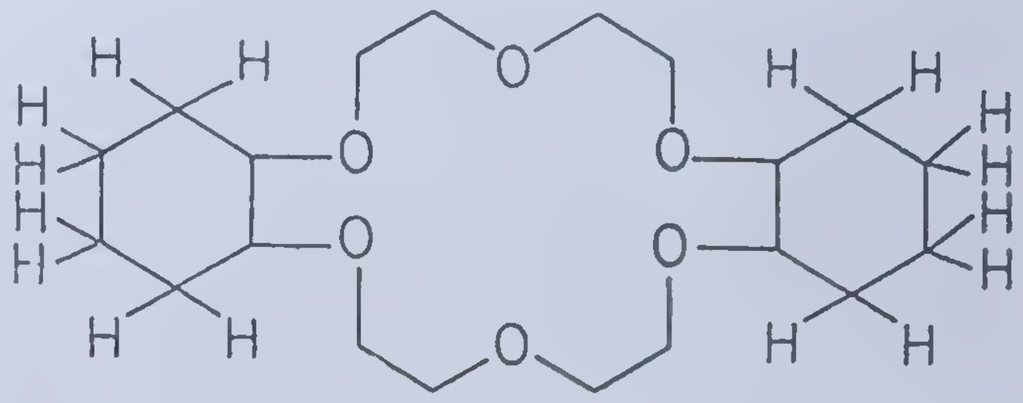


Fig. 1

Fig. 2

moleculele ligandului sînt dispuse în două plane ecuatoriale, care fac între ele un unghi drept; un astfel de ligand este tripiridilul. Datorită flexibilității moleculei lor, liganzii tridentați neplani pot adopta diverse configurații posibile în jurul unui ion metalic, permițînd astfel izomeria geometrică. De exemplu, o combinație complexă cu structură octaedrică ce conține cel mai simplu ligand tridentat neplan, anume dietilentriamina, $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ (dien), de forma generală $[M(dien)_2]^{n+}$ poate exista în trei modificații geometrice, cum indică și fig. 3 (sînt indicați numai atomii

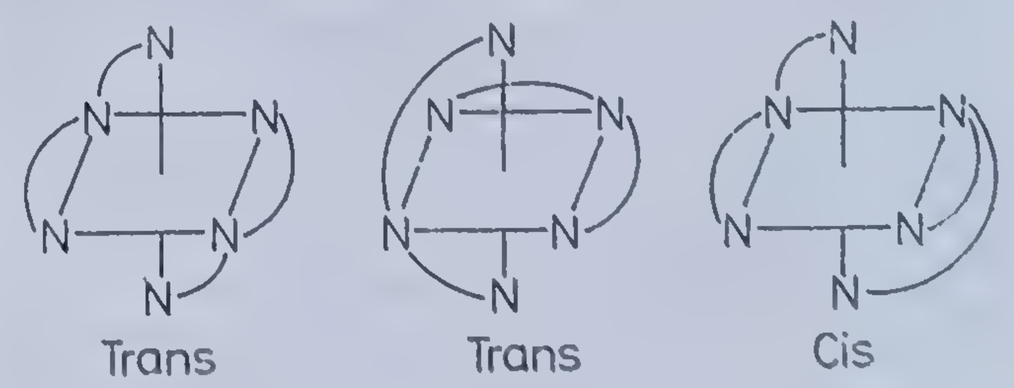


Fig. 3

donori). Agenții de chelare tetradentați prezintă o diversitate mai mare de tipuri structurale din punctul de vedere considerat. Astfel se cunosc liganzi tetradentați plani, liganzi

tetradentați tetraedrici și liganzi tetradentați cu molecule flexibile. Liganzii din prima categorie se pot coordina la un ion metalic numai într-un astfel de mod încît cei patru atomi donori să fie situați într-un plan; molecula unui ligand tetradentat tetraedric este astfel constituită încît cei patru atomi donori nu pot fi coordinați la un ion metalic decît într-un aranjament tetraedric; liganzii tetradentați din ultima categorie pot realiza prin coordinare atît un aranjament plan cît și unul neplan. Din prima categorie fac parte o serie de baze Schiff de exemplu 1,2-bis(salicilidenamino)etan cu formula indicată în fig. 4. Un agent de chelare care poate

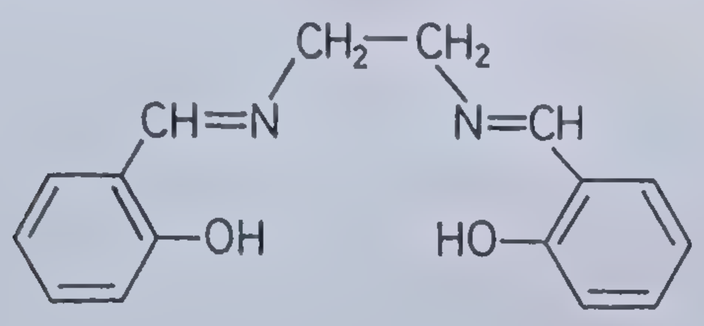


Fig. 4

funcționa ca un ligand tetradentat tetraedric este β, β′, β″-tri-aminotrietilamina (fig. 5). Datorită flexibilității moleculei

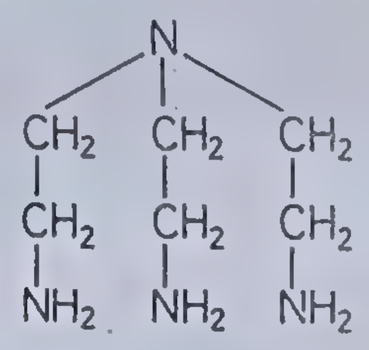


Fig. 5

sale, ligandul tetradentat trietilentetramina, $NH_2CH_2CH_2 \cdot NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ (trien), se poate coordina la un ion metalic atît într-un aranjament plan cît și într-unul neplan, conducînd la trei izomeri geometrici reprezentați schematic în fig. 6.

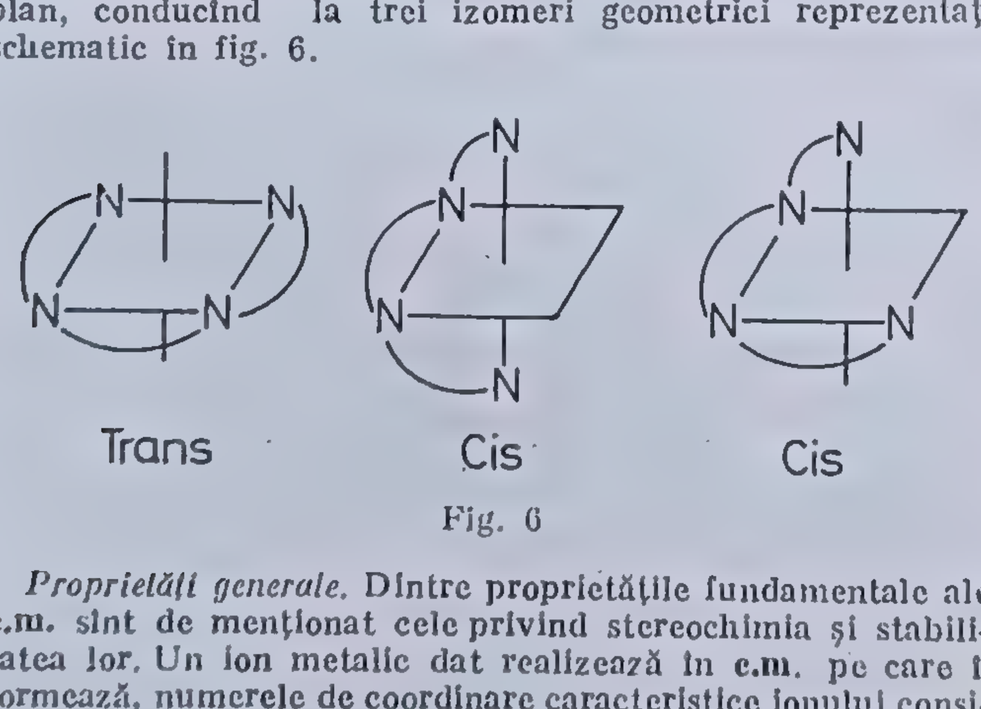


Fig. 6

Proprietăți generale. Dintre proprietățile fundamentale ale **c.m.** sînt de menționat cele privind stereochimia și stabilitatea lor. Un ion metalic dat realizează în **c.m.** pe care îi formează, numerele de coordinare caracteristice ionului considerat, într-o stare de oxidare dată, pe care acesta le prezintă și în alte specii complexe, cu mențiunea deosebit de importantă că prin formarea unui chelat se pot realiza structuri mai greu de realizat cu liganzi monodentați. Un număr relativ mare de **c.m.** prezintă proprietatea de a exista în mai multe modificații izomere, care se pot găsi între ele în raport de izomeri geometrici, respectiv optici. **C.m.** care conțin liganzi bidentați nesimetrici de tipul $[M(ab)_3]$ (unde a și b reprezintă atomii donori) prezintă proprietatea de a exista în două modificații, izomeri geometrici. Din această categorie fac parte **c.m.** care conțin aminoacizi ca liganzi, de exemplu $[CoGl_3]$ $(Gl{=}CH_2)NH_2(COO^-)$; configurațiile celor doi izomeri geometrici sînt reprezentate schematic în fig. 7

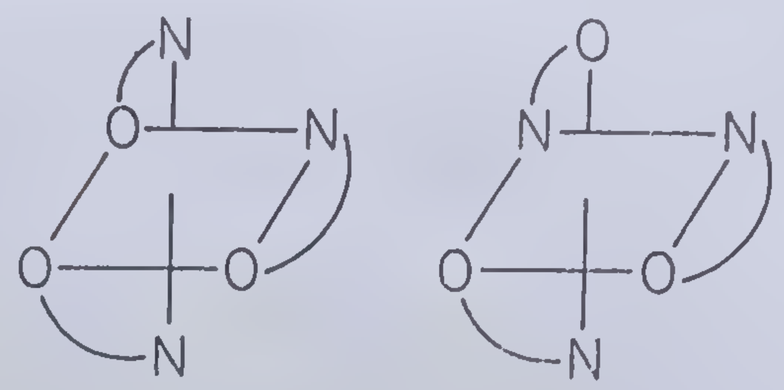


Fig. 7

(sînt indicați numai atomii donori). O izomerie de același tip a fost pusă în evidență și pentru chelații cu structură plan-pătrată ce conține liganzi de același tip; configurațiile celor doi izomeri *cis*, respectiv *trans* sînt reprezentate schematic în fig. 8. De obicei una dintre modificații se caracterizează

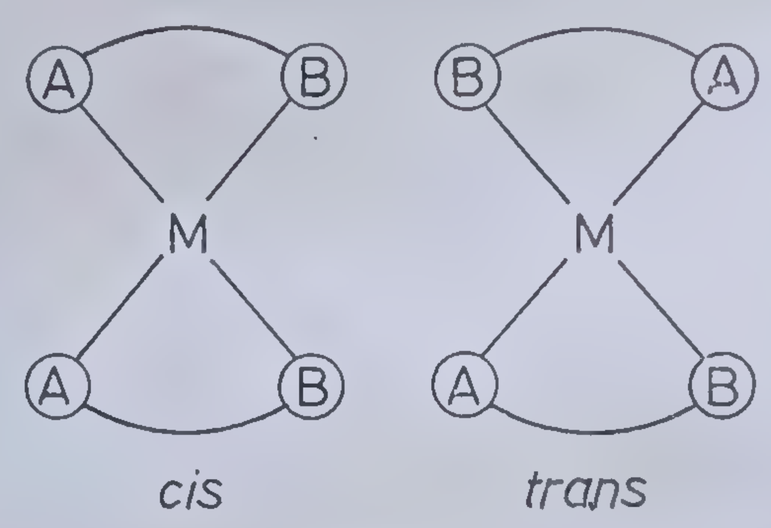


Fig. 8

printr-o stabilitate mai mare decît cealaltă, astfel încît în multe cazuri poate fi izolată numai această modificație. De exemplu, pentru combinația, bis(glicinato)Cu(II) modificația stabilă prezintă o configurație *cis*, cum indică și fig. 9 iar, pentru combinația bis(piridin-2-carboximido)Ni(II), modificația *trans* este forma sub care aceasta există (fig. 10). Posi-

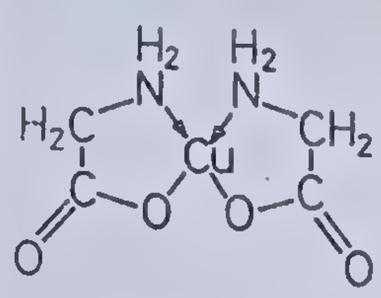


Fig. 9

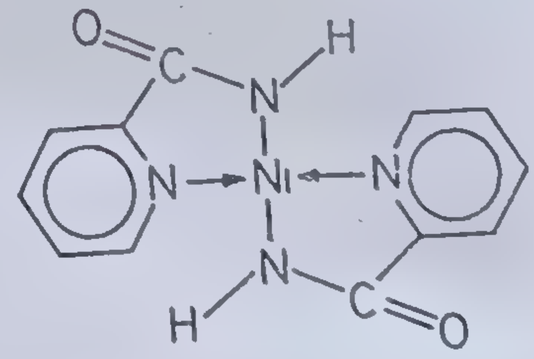


Fig. 10

bilitatea obținerii izomerilor geometrici ai unui **c.m.** care conține liganzi polidentați depinde, în primul rînd, de stereochimia moleculei ligandului. În funcție de cerințele sterice ale moleculei lor, liganzii polidentați pot adopta fie o singură configurație, în care caz izomeria geometrică este exclusă, fie, datorită flexibilității moleculei lor, aceștia pot adopta diverse configurații posibile în jurul ionului metalic, permițînd astfel izomeria geometrică. Acest lucru poate fi ilustrat de comportarea a doi liganzi potențial tridentați, anume dietilentriamina și tripiridilul. Datorită flexibilității moleculei sale, primul ligand poate genera într-un chelat octaedric trei modificații, izomeri geometrici (fig. 3), în timp ce al doilea ligand, care are o structură plană, poate ocupa cele șase poziții într-un chelat cu structură octaedrică numai într-un singur aranjament (fig. 2). O comportare asemănătoare se observă și pentru alți liganzi polidentați. Pentru un număr mare de **c.m.** este caracteristică proprietatea de a exista în două modificații optic active. Activitatea optică a acestor compuși poate fi atribuită asimetriei moleculei, unui ligand

optic activ prezent în sfera de coordinare sau unui ligand optic inactiv în stare liberă, care devine însă optic activ prin coordinare. Proprietatea de a exista în două modificații optic active a fost pusă în evidență atît la **c.m.** cu număr de coordinație șase cît și patru. **C.m.** din prima categorie oferă multe exemple de specii care pot fi dedublate în antipozi optici. Dintre acestea cele mai numeroase și mai mult studiate sînt acelea care conțin agenți de chelare bidentați și care aparțin următoarelor tipuri generale: $[M(AA)_3]$, $M(AA)_2a_2]$, $[M(AA)_2ab]$, $[M(AA)a_3b_2]$ și, în special, primelor două (literele mari reprezintă atomii donori ai unui ligand bidentat, iar literele mici liganzii monodentați). Pentru **c.m.** de tipul $[M(AA)_3]$, activitatea optică a fost pusă în evidență la combinații ce conțin ca agenți de chelare diamine, anioni ai acizilor dicarboxilici, β-dicetone, dioxime, și anume: $[Men_3]^{n+}$, $[Mphen_3]^{n+}$, $]Mdpy_3]^{n+}$ (M = Co, Cr, Os etc.), $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[M^{III}(acac)_3]$, $[M^{III}(DH)_3]$. Din cea de a doua și a treia categorie pot fi menționate tipurile $[Coen_2X_2]^+$(X=Cl, Br, NO_2 etc.), $[Coen_2NH_3Cl]^{2+}$. Ultima combinație reprezintă prima specie complexă separată în antipozi optici de A. Werner. Fiecare din aceste combinații poate fi dedublată în doi enantiomeri, care se găsesc între ei în raport de obiect și imagine în oglindă. Activitatea optică a fost pusă în evidență și la **c.m.** conținînd liganzi tri-, tetra-, penta-, respectiv hexadentați. Pentru combinațiile de tipul $[Mdien_2]^{3+}$ și [Co trien $X_2]^+$ au fost obținute modificațiile a c ăror activitate optică este atribuită atomilor de azot care devin asimetrici în urma coordinării. Dintre **c.m.** cu structură tetraedrică au putut fi rezolvați în formele optic active, speciile conținînd doi liganzi bidentați nesimetrici de forma generală $[M(AB)_2]$. Cei doi enantiomeri ai unei astfel de combinații sînt reprezentați schematic în fig. 11. Numărul **c.m.** de acest tip rezolvați în izomeri optici este relativ mic. Dintre aceștia pot fi menționați bis-(benzoil piruvato) Be(II) și bis-(benzoil-acetonato)Be(II).

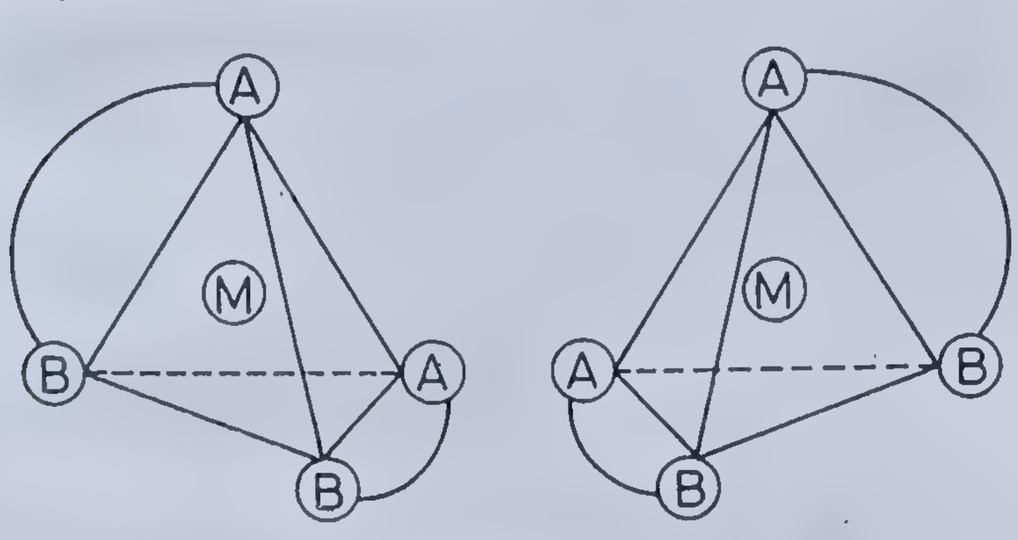


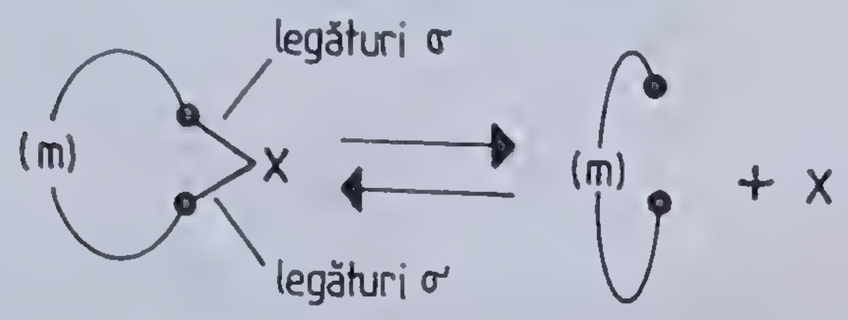
Fig. 11

Pentru **c.m.** cu structură plan-pătrată nu este posibilă activitatea optică, datorită faptului că atît speciile de tipul $[M(AA)_2]$ cît și $[M(AB)_2]$ posedă plane de simetrie, ceea ce este incompatibil cu activitatea optică. Stabilitatea **c.m.** este mai mare decît aceea a combinațiilor care conțin liganzi monodentați cu aceleași grupări funcționale; de exemplu combinația $[Men_3]^{n+}$ este mai stabilă decît $[M(NH_3)_6]^{n+}$. Stabilitatea suplimentară a **c.m.** este cunoscută în literatura de specialitate ca „efect de chelare", termen propus de Schwarzenbach care atribuie acest efect schimbărilor în mărimile termodinamice, ce însoțesc formarea chelatului. Analiza unor astfel de sisteme a condus la concluzia că stabilitatea mai mare a **c.m.** rezultă în special din creșterea entropiei sistemului considerat. S-a constatat că stabilitatea **c.m.** crește cu numărul atomilor donori ai agentului de chelare, respectiv cu numărul ciclurilor formate prin coordinare. Pentru a putea aprecia efectul acestui factor trebuie comparate valorile constantelor de formare corespunzătoare aceluiași număr de atomi donori. De exemplu: K_1 pentru combinația $[Ni\ en_3]^{2+}$ este mai mare decît K_2 pentru combinația $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, respectiv K_1 pentru $[Ni\ dien_2]^{2+}$ este mai mare decît K_3 pentru $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Aceste date ilustrează, în același timp, efectul numărului de cicluri formate prin coordinarea unui ligand polidentat asupra stabilității **c.m.** respectivi. O comportare asemănătoare se observă și la **c.m.** analogi ai ionilor altor metale tranziționale. Stabilitatea **c.m.** depinde și de mărimea ciclului chelat care se formează în urma coordinării. Astfel dacă se compară valorile constantelor de stabilitate ale chelaților pe care metalele tranziționale îi formează cu etilendiamina și propilendiamina se constată că trecerea de la primul tip de combinații, în care se realizează un ciclu de cinci membri, la cel de-al doilea, în care se realizează un ciclu de șase membri, conduce la scăderea stabilității. De asemenea, se constată că stabilitatea ionilor complecși, pe care un metal dat îi formează cu seria omoloagă a acizilor bibazici scade progresiv cu creșterea numărului de grupări metilen, conform secvenței: $^-OOC-COO^-$ > $>^-OOC-CH_2-COO^->{}^-OOC-(CH_2)_2COO^->{}^-OOC-(CH_2)_3-COO^-$ (oxalat > malonat > succinat > glutarat), adică cu creșterea numărului de atomi din ciclu chelat. Substituția în molecula unui ligand poate să altereze în mod considerabil capacitatea lui de coordinare, ca o consecință a efectului pe care substituția îl poate avea asupra tăriei bazice a ligandului sau a efectelor sterice induse de substituție. Un astfel de efect poate fi ilustrat de stabilitatea chelaților pe care metalele tranziționale îi formează cu fenantrolina și fenantroline substituite. Astfel introducerea unei grupări metil și apoi a celei de a doua în poziții adiacente la atomii donori ai 1,10-fenantrolinei conduce la creșterea tăriei bazice a ligandului. Pe baza acestei constatări s-ar putea prevedea o creștere asemănătoare în stabilitatea chelaților respectivi. Studiile efectuate în acest domeniu au arătat că stabilitatea chelaților formați de 2-metil-1,10-fenantrolină cu o serie de ioni metalici este mai mică decît aceea a chelaților conținînd ligandul nesubstituit. Acest lucru poate fi interpretat în următorul sens; creșterea în stabilitate, prevăzută ca urmare a creșterii în bazicitate a ligandului, este compensată și depășită prin descreșterea determinată de efectele sterice induse de substituție. Creșterea în bazicitate realizată în 2,9-dimetil-1,10-fenantrolină este compensată și depășită de factorii sterici într-o măsură mai mare decît în primul caz. Acest lucru reiese din faptul că toți chelații metalelor tranziționale ce conțin acest ligand sînt foarte puțin stabili. Efecte asemănătoare se observă și asupra stabilității chelaților pe care ionii metalelor tranziționale îi formează cu etilendiamina și etilendiamine substituite cu grupări voluminoase. Un alt factor care poate contribui într-o măsură importantă la stabilitatea **c.m.** este formarea legăturilor multiple. Din datele existente rezultă o stabilitate mai mare a chelaților pe care metalele tranziționale îi formează cu 1,10-fenantrolina față de stabilitatea chelaților corespunzători conținînd etilendiamina ca ligand. Această diferență poate fi atribuită faptului că ligandul fenantrolină posedă orbitali π de energie suficient de joasă, care pot interacționa cu orbitalii *d* ocupați de simetrie π ai ionului metalic, ceea ce conduce la creșterea energiei de legătură metal-ligand. Proprietatea acestora de a stabiliza stări de oxidare joase ale unor metale tranziționale este atribuită capacității unor agenți de chelare ca fenantrolina și dipiridilul de a accepta densitate de sarcină de la metal.

Un număr mare de chelați pe care ionii metalici îi formează se caracterizează prin proprietăți ce fac posibilă folosirea lor la determinarea cantitativă a elementelor respective. În analiza gravimetrică, complexonii sînt folosiți pentru a împiedica precipitarea altor ioni metalici, care altfel pot să interfere. Solubilitatea unor **c.m.** în solvenți organici permite folosirea lor în procedeul extracției cu solvenți pentru separarea metalelor. Literatura de specialitate semnalează un număr mare de metode de separare a unor metale, ca: zirconiu de hafniu și, mai ales, a lantanoidelor între ele, care se bazează pe folosirea stabilității și solubilității chelaților pe care aceste elemente îi formează cu o serie de agenți de chelare.

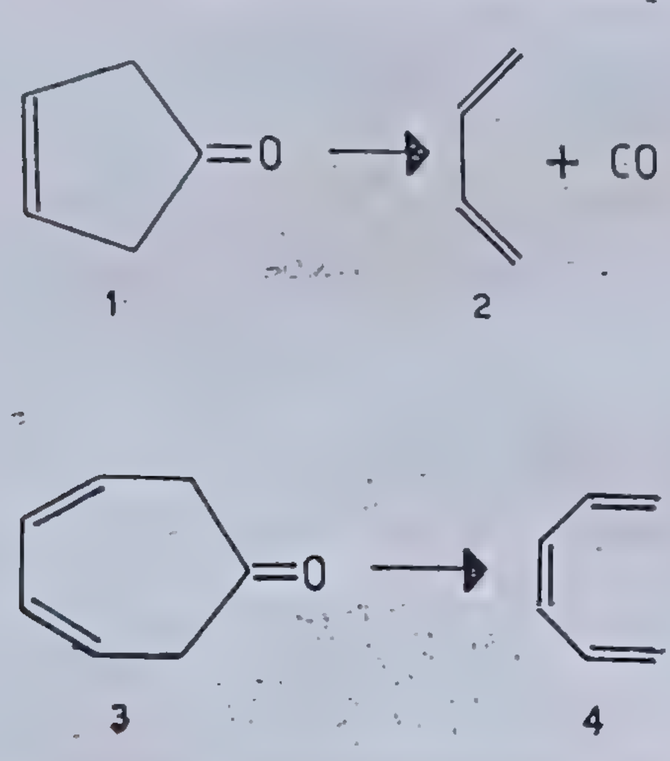
Bibl. : Dwyer, F. P., Mellor, D. P., *Chelating agents and Metal Chelates*. Academic Press, New York and London, 1964 ; Colin, F. B., *Metal Chelation, principles and applications*, Clarendon, Oxford, 1977.

CHELETROPICE, REACȚII ~ , procese chimice în care se rup sau se formează concertat două legături σ la același atom X,



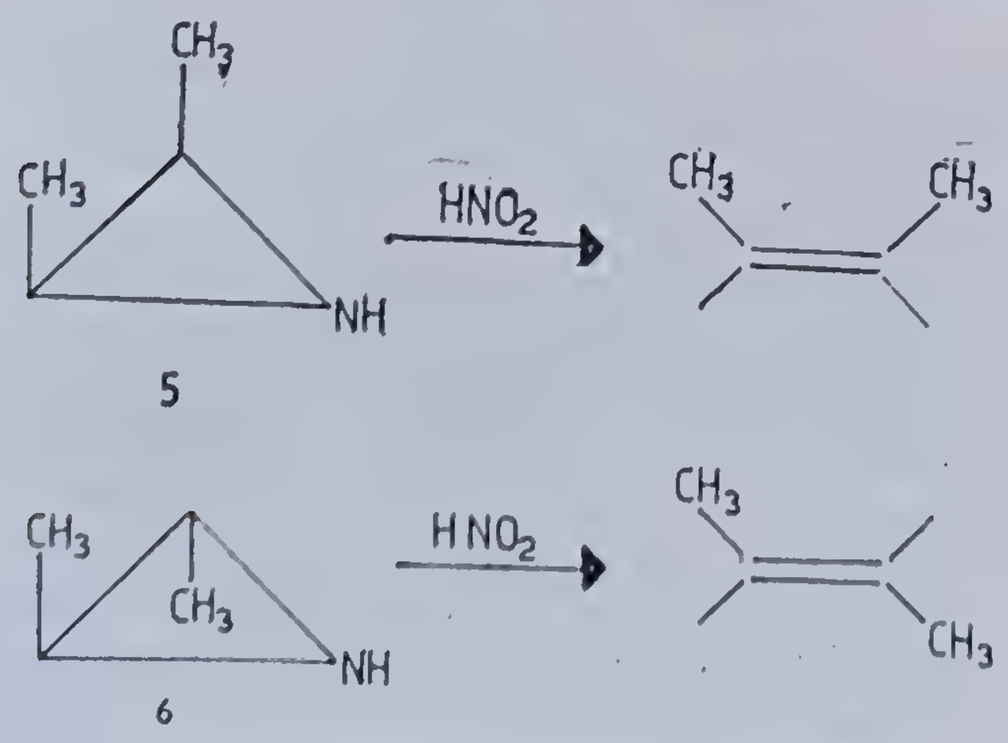
În urma desprinderii fragmentului X, se formează un sistem polienic cu *m* centre π. Exemple :

a) Eliminarea de oxid de carbon din 3-ciclopentenonă **1** → **2** și din 3,5-cicloheptadienonă **3** → **4** sînt procese cheletropice care decurg suprafacial și respectiv antarafacial (v. *Ciclo-adiție*).

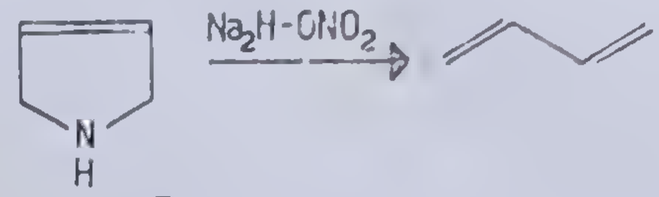


b) Conversia aziridinelor la olefine.

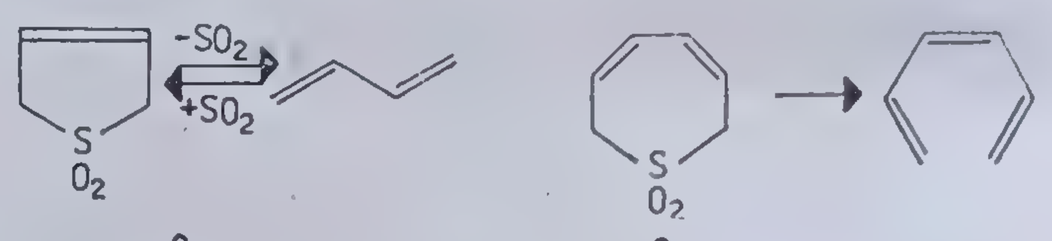
Aziridinele care nu sînt substituite la atomul de azot se transformă în alchene, dacă sînt tratate cu acid azotos. Intermediarul acestei reacții este un *N*-nitrozo derivat, care elimină N_2O. Reacția este stereospecifică, aziridina substituită *cis* **5** se transformă în *cis*-olefine, în timp ce o aziridină substituită *trans* **6** se transformă în alchenă *trans*.



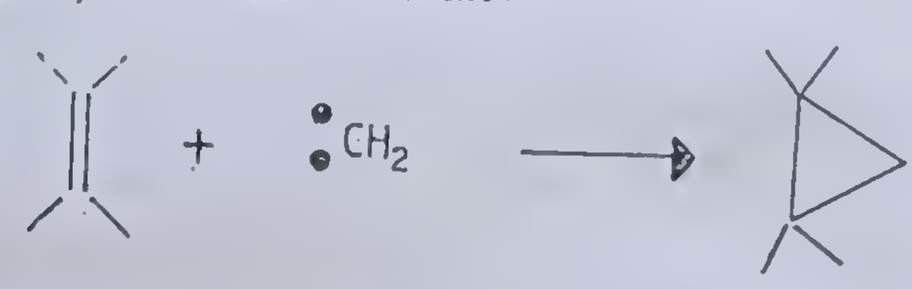
3-Pirolinele se transformă cu nitrozohidroxilamină în butadienă



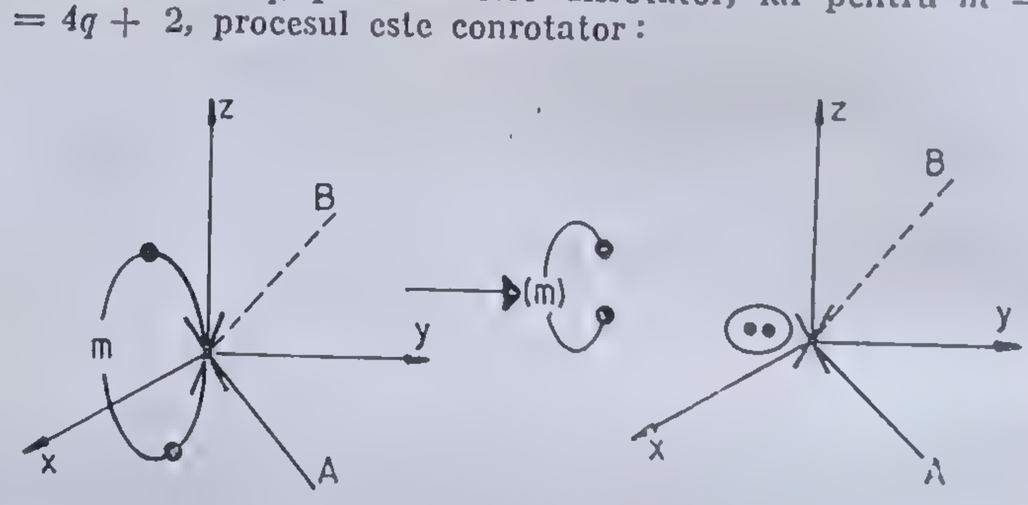
c) Adiții și eliminări de dioxid de sulf. 2,5-Dihidrotiofen-1,1-dioxidul **8** și 2,7-dihidrotiepin-1,1-dioxidul **9** suferă eliminări 1,4- și 1,6-, rezultînd butadienă și respectiv 1,3,5-hexatrienă. Prima reacționează printr-un proces suprafacial, cea de a doua reacție decurge antarafacial :



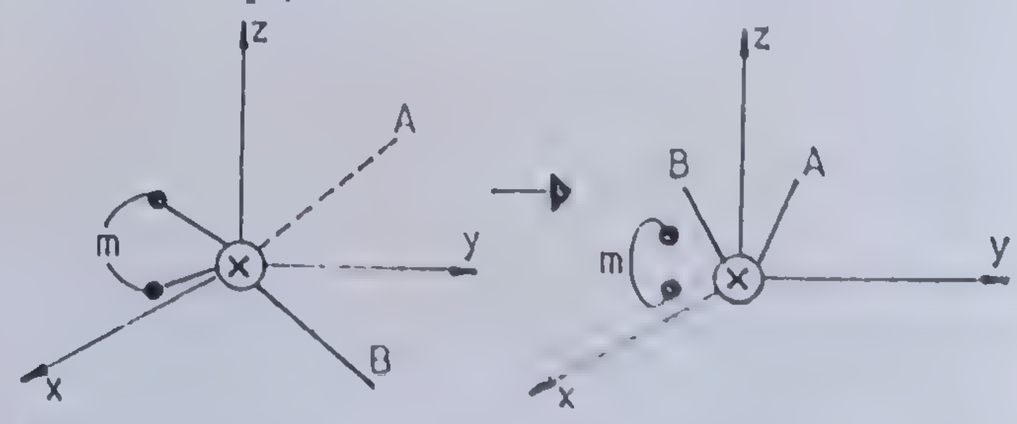
d) Adiția de carbene la compuși cu legături multiple, dacă reacția este concertată, conduce la sisteme ciclice cu trei atomi. Cele mai bine exemplificate reacții în literatură sînt cicloadiția carbenelor la alchene :



Din analiza reacțiilor cheletropice, pe baza principiului conservării simetriei orbitalilor, rezultă două moduri de desprindere (sau adiție) a fragmentului, un mod liniar și modul neliniar. În desprinderea liniară, fragmentul A—X—B, aflat inițial în planul *xy*, rămîne după eliminare în același plan. În cazul în care $m = 4q$, procesul este disrotator, iar pentru $m = 4q + 2$, procesul este conrotator :



În fragmentarea neliniară, gruparea A—X—B, inițial în planul *xy*, se află după reacție în planul *xz*. În acest caz, pentru $m = 4q$, reacția este conrotatorie, dar este disrotatorie pentru $m = 4q + 2$:



Bibl. : Woodward, R. B., Hoffmann, R., *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970, p. 152,

CHEMILUMINESCENȚĂ, emisie de radiație luminoasă ca urmare a conversiei parțiale a energiei chimice, eliberată într-o reacție exotermă, în energie de excitare electronică, în anumite tipuri de molecule. Energia emisă sub formă de radiație în domeniul spectral ultraviolet, vizibil, infraroșu corespunde excesului în raport cu energia radiată de corpul negru (radiația termică), la o temperatură identică și în același domeniu spectral. **C.** corespunde deci unei luminescențe fără o activare (absorbție) fotonică, excitația electronică fiind rezultatul unei excitații chimice, în conformitate cu schema :

$$A + B \rightarrow C^* + D \text{ (reacție chimică exotermă)}$$

$$C^* \rightarrow C + h\nu \text{ (foton)}$$

în care C* este produsul de reacție exotermă într-o stare electronică excitată, capabilă să emită radiație luminoasă direct (**c.** directă) sau indirect (**c.** indirectă), printr-un transfer de energie la un acceptor fluorescent (acceptor, fluorofor). Schema corespunde inversului procesului fotochimic.

În cazul **c.** directe, procesul are deci două etape : prima, de excitare chimică, și a doua de deactivare prin emisie de radiații de către moleculele în starea excitată ; în cazul **c.** indirecte procesul are trei etape : de excitare chimică, de transfer de energie la fluorofor (F) care trece în starea excitată (F*) și etapa de deactivare a fluoroforului prin fluorescență, în conformitate cu diagrama energetică alăturată care corespunde la ecuațiile :

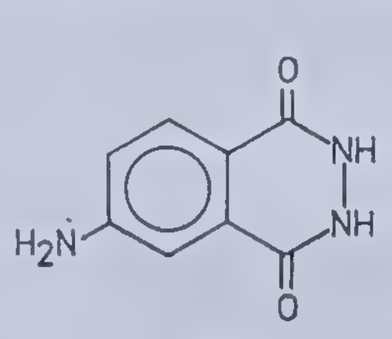
$$(\Delta H_R + \Delta H^{\neq}) \rightarrow E^*,\ E^* \rightarrow h\nu \qquad \text{(c. directă)}$$

$$(\Delta H_R + \Delta H^{\neq}) \rightarrow E^*,\ E^* \rightarrow F^*,\ F^* \rightarrow h\nu \qquad \text{(c. indirectă)}$$

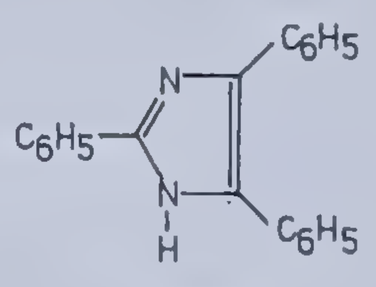
cu condiția $\Delta H_R + \Delta H^{\neq} \geqslant E^*$ (energia de excitație electronică) în care ΔH_R este entalpia de reacție, iar $\Delta H^{\neq}$ este entalpia de activare a reacției.

Diagrama energetică a **c.** (fig. 1). Etapa determinantă de viteză este excitația chimică, ceea ce conduce la ideea că sistemele care prezintă **c.** corespund la sisteme de acumulare (potențială) de fotoni. Se disting diferențele în raport cu fluorescența și fosforescența.

Energia eliberată în reacția chimică depășește ca valoare energia emisă prin radiația de luminescență : astfel, pentru o radiație cu lungimea de undă egală cu 440 (nm), entalpia de reacție trebuie să depășească în valoare absolută valoarea de 65 kcal · mol^{-1} ($\Delta H_R = -65$ kcal · mol^{-1}), iar diferența, egală cu entalpia de activare ($\Delta H^{\neq}$), nu este de obicei cunoscută. În general, reacțiile cu **c.** corespund la reacții de oxidare în soluții sau vapori și implică formarea de oxigen activat și peroxizi. Astfel în reacția dintre clor și apa oxigenată în mediu alcalin se emite o radiație roșie (635 nm), corespunzătoare unui complex de două molecule de oxigen excitate ($^1\Delta_g$) ; de asemenea și în cazul oxidării pirogalolului în prezența formaldehidei. Eficiența **c.** se măsoară prin randamentul cuantic definit prin raportul dintre numărul de fotoni emiși și numărul de molecule reacționate, în general în domeniul 10^{-1}—10^{-15}. Intensitatea radiației, ca și durata **c.** depind de concentrația apei oxigenate (ca oxidant), efectul catalitic al metalelor, *p*H, temperatură. Cea mai simplă reacție cu **c.** corespunde oxidării lente a fosforului alb în aer, numită impropriu fosforescență. Una dintre substanțele cele mai cunoscute din grupul heterociclilor este luminolul (I) (5 amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazindiona) din clasa ftalhidrazidelor care în soluție alcalină cu apă oxigenată și hexacianoferat de potasiu (sau hemină) produce o emisie în domeniul larg spectral cu lungimea de undă a maximului de intensitate la 424 nm (violet deschis). Derivații metilați au randamente cuantice mai ridicate. Lofina (II) (2,4,5-trifenil-imidazol) pre-



(I)



(II)

zintă analogie cu reacțiile luminolului, toate aceste substanțe conducînd în prima etapă de reacție chimică la hidroperoxizi. Un alt grup important de substanțe cu reacție de oxidare cu luminescență indirectă corespunde la peroxioxalați formați din anhidride oxalice, oxalamide, esterii acidului oxalic și apa oxigenată în prezența unui fluorofor de tipul : antracen, 9,10-difenilantracen, rubren, perilen, cu randamente cuantice ridicate, în intervalul 22—27% ; în aceste reacții se formează probabil ca intermediar derivații 1,2-dioxietandionei, incomplet cunoscută. Derivații acridinei, de exemplu clorura

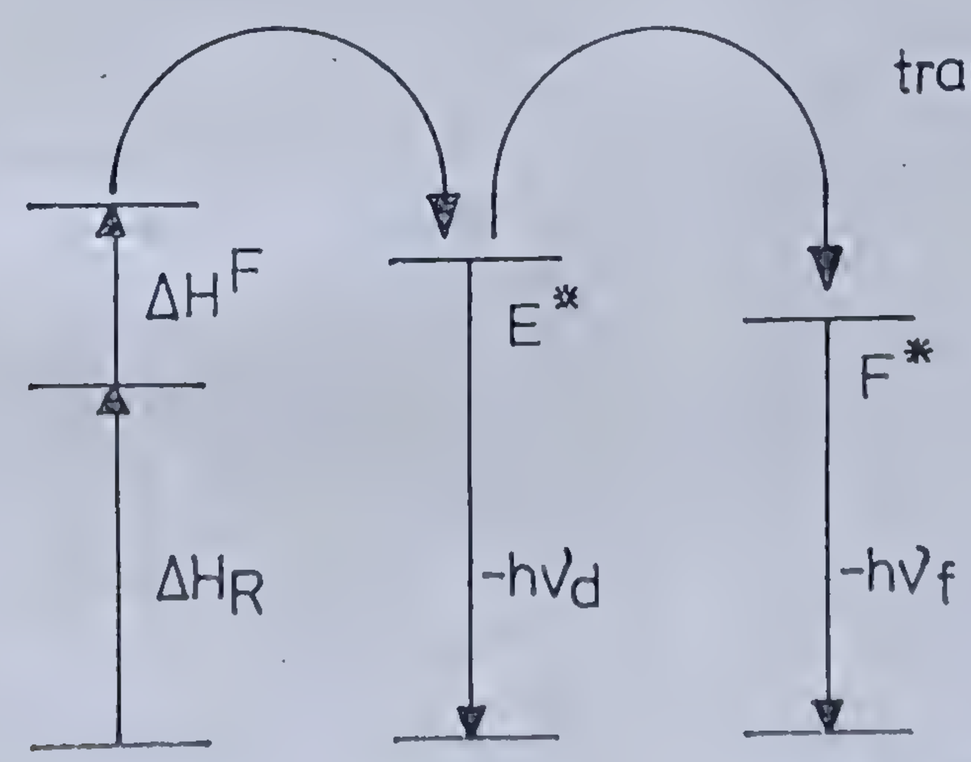
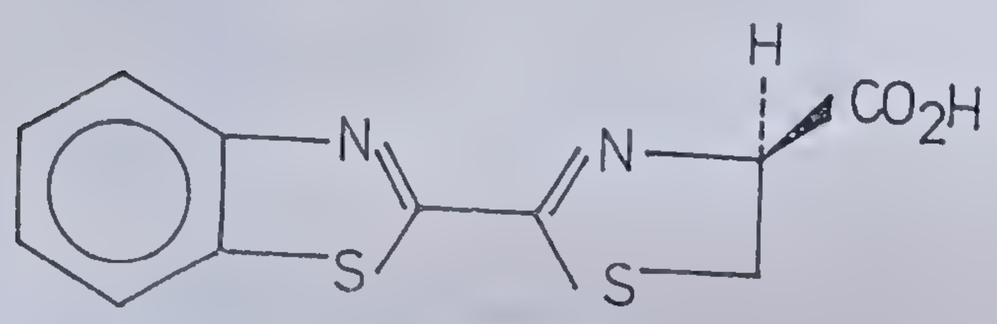


Fig. 1

acidului *N*-metil acridin-9-carboxilic în soluţie alcalină prin oxidare cu peroxisulfat de potasiu emit o lumină albastră prin formarea intermediarilor de tipul *N*-metilacridonic. Hidrocarburile, aldehidele, cetonele, de ex. ciclohexanul, etilbenzenul, 2-butanona pot suferi reacţii de autooxidare prin formare de radicali peroxidici care prin recombinare prezintă c. Derivaţii substituiţi ai etenei de tipul tetrachisdialchil aminoetena dau prin oxidare cu oxigen o c. intensă. Radicalii ioni poliaromatici dau, prin eliminarea unui electron din radicalul anion sau prin adiţia de un electron la radicalul cation, o stare excitată a hidrocarburii polinucleare de bază care emite radiaţia de fluorescenţă corespunzătoare. Astfel 9,10-difenilantracen sodiu se oxidează la hidrocarbură cu clor sau brom în tetrahidrofuran, prin emisie de radiaţie, iar electroliza soluţiilor de antracen, rubren, perilen şi de alte hidrocarburi polinucleare în acetonitril sau dimetilformamidă cu un electrolit convenabil prezintă o luminescenţă la catod prin recombinarea $Ar^+ + Ar^- \rightarrow (Ar^* - Ar)$ (excimer, format din două molecule de hidrocarburi în stare excitată). Compuşii Grignard dau c. la electroliza în soluţii eterice în jurul anodului, respectiv la oxidare.

Bioluminescenţa este legată direct de c.; de exemplu, reacţiile de oxidare enzimatice din organismul unor animale ca *Photinus pyralis* (o specie de licurici), a cărui substanţă activă este luciferina (III), produşii de reacţie nefiind complet cunoscuţi :



(III)

În general, mecanismele de reacţie cu c. sînt incomplet stabilite. Aplicaţiile c. se referă la surse de lumină şi la analiza chimică de urme. În primul caz, c. poate constitui o sursă luminoasă în lipsa energiei electrice şi pentru evitarea unor incendii şi explozii (în fabrici, depozite, teatre, adăposturi antiaeriene, spitale, în marină la submarine, în cazuri de naufragii, în circulaţia rutieră, în mine, peşteri, la scafandri etc). Aplicaţiile analitice se caracterizează prin sensibilitate şi specificitate ridicate : controlul poluării atmosferei, glucoza din urină, nicheltetracarbonil, urme de hidrocarburi nearse complet în gazele de eşapament prin intermediul determinării apei oxigenate, titrări acid-bază în soluţii opace sau colorate, detectare pentru radiaţii de energie mare care prin iradierea apei produc apă oxigenată pînă la 10^{-8} mol · l^{-1}. V. *Corp negru, Excimer, Fluorescenţă, Fosforescenţă, Fotochimie, Luminescenţă ; Radiaţie termică.*

Bibl. : Harvey, E., *A History of Luminescence,* Amer. Phil. Soc., vol. 44, New York, 1957 ; Wilkinson, F., *Electronic Energy Transfer between Organic Molecules in Solution* în ed. Noyes F., Hammond, G., Pitts, J., *Advances in Photochemistry,* vol. 3, Interscience, New York, 1964 ; Turro, N., *Photobiology,* Acad. Press, New York, 1982 ; Dumitrescu, E., *Chemiluminescenţa reacţiilor de oxidare a unor esteri ai acidului oxalic,* teză, Institutul de petrol şi gaze, Ploieşti, 1983.

CHEMOREOLOGIE, domeniu al reologiei care se ocupă cu studierea proceselor de degradare prin urmărirea consecinţelor acestora asupra proprietăţilor viscoelastice ale materialelor. La temperaturi ridicate (în timpul prelucrării sau utilizării), în prezenţa oxigenului sau ozonului, sub influenţa radiaţiilor ultraviolete, în polimeri au loc reacţii chimice care conduc la modificări structurale. Aceste modificări, cu consecinţe importante asupra proprietăţilor fizico-mecanice ale polimerilor, sînt cunoscute sub denumirea de procese de degradare-termică, termo-oxidativă, foto-oxidativă etc. Iniţial, studiile chemoreologice au fost efectuate exclusiv în regim tranzitoriu prin determinarea relaxării tensiunii la deformare constantă. Ulterior, chemoreologia a început să utilizeze şi alte metode, respectiv determinarea modulului dinamic la deformări mici şi măsurarea relaxării tensiunii în regim de deformare ciclică (deformări mari). Fenomenul de relaxare chimică a tensiunii a fost pus în evidenţă de Tobelsky în cadrul studiilor efectuate pe elastomeri vulcanizaţi. Polimerii reticulaţi sînt dealtfel cei mai adecvaţi pentru studii chemoreologice, datorită faptului că în acest caz relaxarea fizică este neglijabilă, iar proprietăţile mecanice sînt puternic influenţate de reacţiile chimice de degradare. S-a constatat astfel că, la temperaturi de 100...150°C, elastomerii vulcanizaţi prezintă (la alungire constantă) o scădere rapidă a tensiunii pînă la zero. La presiuni foarte mici de oxigen (în prezenţa unui gaz inert) scăderea este mai puţin pronunţată Analiza curbelor de relaxare (fig. 1 şi 2) determinate în condiţii

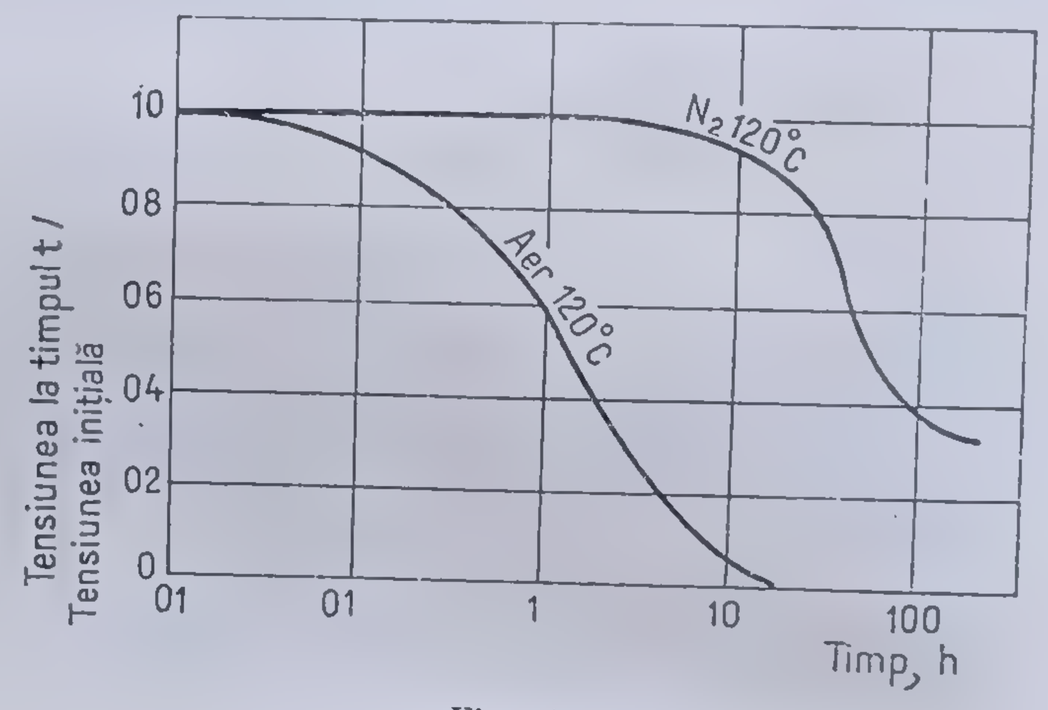


Fig. 1

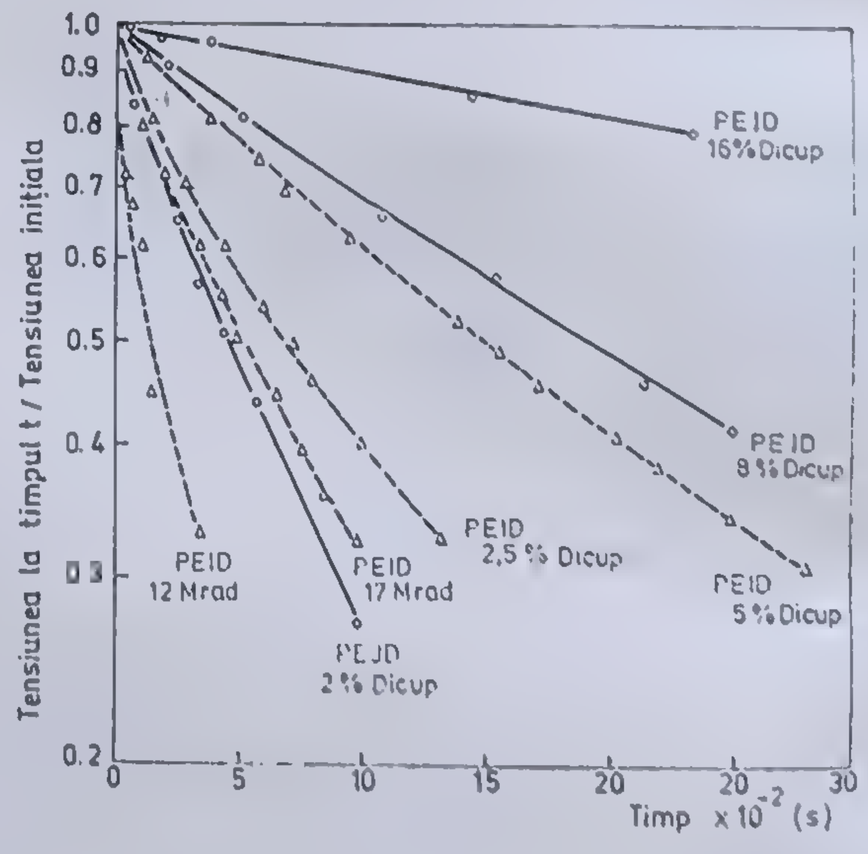


Fig. 3

diferite de temperatură şi de mediu, permite stabilirea unor concluzii importante legate de cinetica proceselor de degradare în polimerii reticulaţi. Un alt domeniu important de aplicare a c. este studiul reacţiilor de reticulare a răşinilor termoreactive. Studierea polimerilor nereticulaţi prin metode chemoreologice este mai dificilă datorită suprapunerii fenomenelor de relaxare fizică şi chimică. Există, cu toate acestea, o serie de rezultate importante şi în acest domeniu, care atestă posibilitatea extinderii aplicabilităţii metodelor chemoreologice şi la polimeri nereticulaţi.

Bibl. : Tobolsky, A. V., Prettyman, I. B. şi Dillon, J. H., *J. Appl. Phys.*, 15(1944) 324, 280 ; *Rubber Chem. Technol.*, 17 (1944) 551 ; Gillham, J. J. şi Lewis, A. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 7(1963) 2293 ; Knoff, W. F., Hopkins, I. L. şi Tobolsky, A. V., Macromolecules, 4 (1971) 750 ; Shaw, M. T. şi Tobolsky, A. V., J. Polym. Sci., Part A—1, 9 (1971), 1937 ; Murakami, K. şi Ono, K., *Chemorheology of Polymers*, Elsevier Sci. Publ. Comp., Amsterdam, 1979.

CHIHLIMBAR, răşină fosilă amorfă, transparentă, casantă, de culori variate de la galben specific, roşu, brun, pînă la negru cu reflexe verzui ; este uşor solubil în solvenţi organici, electrizabil prin frecare. Se formează prin fosilizare, din răşina unor specii de pini, în care se găsesc adesea insecte foarte bine conservate. În ţara noastră se găseşte, în mod obişnuit, în depozite paleogene, mai ales pe Valea Buzăului ; se cunosc varietăţi româneşti : *rumanit* şi *moldavit*. **C.** se întrebuinţează la confecţionarea obiectelor de artă, bijuteriilor şi la fabricarea lacurilor fine. Sin. *Ambră galbenă, Succin.*

CHIMIE, ştiinţa despre *compoziţia, structura* şi *transformările* substanţelor. Compoziţia este determinată de rapoartele de combinare dintre atomii elementelor (valenţa) ; structura reprezintă modalităţile de aşezare reciprocă a atomilor în molecule şi cristale, precum şi natura forţelor de legătură care menţin atomii într-un anumit aranjament ; transformările substanţelor (reacţiile chimice) implică ruperea unor legături şi refacerea altor legături între atomi, cu reaşezarea acestora în alte poziţii. Obiectivul principal al c. constă în explicarea acestor fenomene şi utilizarea lor în scopuri practice, pentru identificarea naturii substanţelor, elaborarea metodelor de sinteză şi de analiză, prepararea de substanţe noi, studiul stabilităţii lor şi al posibilităţilor de transformare în diverse condiţii de temperatură, presiune, iluminare sau sub acţiunea altor compuşi chimici. Proprietăţile chimice ale elementelor sînt determinate de structura straturilor exterioare ale învelişului lor electronic.

Etimologia cuvîntului chimie este incertă. Se pare că termenul a apărut în legătură cu denumirea vechiului Egipt (Chemeia), însemnînd „negru" sau „închis", după culoarea pămîntului din Valea Nilului. În Egiptul antic practicarea c. (în forma sa primitivă, meşteşugărească, bineînţeles), era o preocupare importantă, rezervată însă unui grup restrîns de iniţiaţi, preoţii din temple, ceea ce a contribuit ca un văl de mister cu nuanţe mistice să acopere această ştiinţă în antichitate şi apoi în evul mediu. De aici s-a născut în vechime denumirea de "chemeia" înţeleasă ca "ştiinţă egipteană". După alte păreri, termenul „chimie" derivă din greaca veche, în care χημα însemna arta topirii metalelor. Arabii, care au cucerit Egiptul, au adăugat prefixul *al*, caracteristic limbii lor ; astfel a apărut termenul de *alchimie*, care a fost apoi atribuit unei perioade întregi din istoria c., acoperind mai ales Evul Mediu (v. *Alchimie*). Termenul „chimie" este întîlnit şi în latina veche şi probabil pe această cale a pătruns în limbile europene. De fapt, prima dată cuvîntul „chimie" apare într-un document scris, în decretul din anul 296 e.n. al împăratului Diocletian, prin care se ordona arderea cărţilor egiptene despre „chemeia" sau arta falsificării aurului şi argintului.

Istorie. Chimia a fost practicată în antichitate, mult înaintea erei noastre, în China, India şi Egipt, unde topirea metalelor, fabricarea sticlei şi a emailurilor, prepararea coloranţilor şi balsamurilor a cunoscut o mare dezvoltare. Meşterii chinezi cunoşteau tehnica producerii bronzului cu peste 3000 ani în urmă. Chinezii sînt primii care au descoperit cu 2000 ani în urmă zincul metalic. De altfel cuvîntul zinc derivă de la „sin" care înseamnă chinez. Porţelanul a fost inventat tot în China acum peste 3000 ani î.e.n. prin prelucrarea argilei albe cu pegmatită. Numele de caolin derivă din cuvîntul chinez „gaolin" care înseamnă colină înaltă (de lîngă oraşelul Tindecen). Inventarea prafului de puşcă („ho-iao" — bubuitul care cutremură cerul) şi a hîrtiei (Tai Lun din Nankin, 105 e.n.) trebuie considerate tot aplicaţii ale unor cunoştinţe de chimie, este adevărat rudimentare şi meşteşugăreşti, totuşi utile din punct de vedere practic. În cartea Penkin scrisă de Sen-Nun „inventator al plugului, părintele agriculturii, al leacurilor şi al artei de a tămădui", scrisă acum aprox. 5000 ani, sînt descrise 165 de leacuri extrase din plante. Din cinabru (leul roşu) chinezii izolau mercurul (duhul balaurului verde), utilizat la tratarea leprei. De asemenea, sublimatul, calomelul şi alaunul erau folosite uneori şi ca medicamente. Vechii egipteni aplicau procedeul cupelaţiei pentru purificarea aurului şi argintului. Ei învăţaseră să izoleze şi să purifice şi alte metale, cunoşteau şi foloseau fierul, cuprul, staniul, plumbul, bronzul, aplicau pe larg procedeele de aurire. Egiptenii descoperiseră procedeul de fabricare şi colorare a sticlei. „Chimiştii" Egiptului antic cunoşteau litarga, unii sulfaţi şi săruri de amoniu, acidul acetic şi efectul dizolvant al acizilor asupra metalelor. Ateliere de tăbăcit pielea şi fabrici de bere existau cu 1800 de ani î.e.n. Egiptenii foloseau cunoştinţele lor chimice în arta îmbălsămării cu peste 5000 de ani î.e.n.

Babilonienii, în lipsa unor cantităţi suficiente de materii prime, au descoperit metoda de utilizare a lutului dezvoltînd arta şi tehnica construcţiilor prin punerea la punct a tehnicii de fabricare a cărămizilor pe care le sudau cu bitum. De asemenea tot în Mesopotamia se perfecţionaseră procedeele de tăbăcărie şi prelucrare a pielor şi astfel s-a ajuns la inventarea pergamentului (atribuit lui Eumenas din Pergam, 263 î.e.n).

Fenicienii cărora în mod greşit li se atribuie descoperirea sticlei, au rămas vestiţi însă prin tehnica vopsitului cu purpură.

Grecii şi apoi romanii exploatau minele de aur, cupru, fier, mercur şi puseseră la punct tehnologiile de obţinere a metalelor respective. Ştiau să facă săpun şi sticlă, iar ceramica ajunsese la un moment de culme. Grecii şi romanii preparau cerneală din apă cu diverse răşini colorate sau cu drojdie de vin, alaun şi diverse culori. Homer aminteşte de răşina „sandarak" folosită la prepararea luminărilor de afumat şi la alifii. Filosoful grec Leucip formulează cu aprox. 500 ani înaintea erei noastre teoria atomică a materiei, reluată şi dezvoltată apoi de elevul său Democrit (460—370 î.e.n.), care formulează clar legea conservării materiei : „nimic nu se naşte din nimic şi nici nu piere în nefiinţă". Totuşi doctrinele filosofilor greci nefiind fundamentate prin experienţă nu au avut decît o influenţă limitată şi redusă asupra constituirii chimiei ca ştiinţă şi a dezvoltării sale ulterioare.

Perioada alchimică (v. *Alchimie*) a premers apariţia chimiei ca ştiinţă şi a pregătit-o în special prin dezvoltarea metodei de lucru — experienţa, care a permis elaborarea unor metode de separare şi purificare a substanţelor, descoperirea unor noi elemente chimice (fosfor — Brandt şi Kunckel, 1669, stibiu — Basilus Valentinus, sec. XV), concepera şi realizarea unor aparate şi instrumente de laborator şi crearea primelor laboratoare destinate cercetării.

În continuare, preocuparea principală a chimiei a constituit-o găsirea unor leacuri chimice : perioada respectivă a fost denumită *iatrochimie*, începînd cu Paracelsus (1493—1541), considerat ca fondatorul acestei ştiinţe, iniţiator efectiv al chimioterapiei, care atinsese apogeul în secolele XVI şi XVII prin Libavius (1560—1616) şi Van Helmont (1577 — 1644). În secolul al XVII-lea încep să apară preocu-

păr pentru cunoașterea, aprofundarea și rezolvarea unor probleme mai concrete, abandonîndu-se treptat idealismul mistic alchimist. Această nouă tendință a dus la descoperirea de numeroși produși noi, cu precădere de natură anorganică — Glauber (1604—1668), Glaser, Lemary (1645 — 1715). Un rol deosebit de important l-a jucat Robert Boyle (1627 — — 1691), primul care tratează chimia de pe poziții științifice. In The Sceptical Chemist (1661), Boyle scria : „Chimiștii, călăuziți pînă în prezent de principii înguste, au văzut menirea în prepararea de leacuri și în transformarea metalelor ... Eu am încercat să tratez chimia dintr-un punct de vedere diferit... pe care nedăjduiesc să-l completez prin experințe și observații...". O importanță deosebită a avut-o introducerea termenului de *element chimic* de către Boyle ca limită a descompunerii substanțelor chimice în părțile componente. Anterior, termenul de element avea mai mult o semnificație filosofică. Actualmente prin element chimic se înțelege totalitatea atomilor cu același număr atomic Z (număr de protoni în nucleu). În natură apar amestecuri de izotopi stabili (avînd Z egal, dar numere diferite de neutroni) în proporții determinate de stabilitatea nucleară ; ei constituie împreună „elementul Z".

Secolul al XVIII-lea marchează momentul începerii seriei de descoperiri importante : elemente chimice — clor și bariu de către Scheele (1742—1786), oxigen, azot (Priestley, 1733—1804), potasiu și sodiu (Davy, 1778—1819), zirconiu, titan, uraniu, telur, crom (Klaproth, 1743—1817), unele substanțe actualmente uzuale — acizii arsenic, cianhidric, benzoic, uric, lactic, glicerina, lactoza (Scheele), procedeul de fabricare a sodei (Leblanc, 1742—1806).

Prima teorie chimică, aceea a flogistonului (Stahl, 1660— —1734) — gaz care ar fi prezent în toate corpurile combustibile și care s-ar degaja în procesele de ardere — care a dominat secolul al XVIII-lea, explica în aparență o serie de fenomene chimice. Studiul proceselor de ardere a dus la descoperirea legii conservării masei (Lomonosov, 1756, Lavoisier, 1774), descoperirea oxigenului (Priestley, 1774) și clarificarea proceselor de ardere ca reacții cu oxigenul. Se consideră ca dată de conturare a chimiei ca o ramură științifică de sine stătătoare finele secolului al XVIII-lea, odată cu înțelegerea proceselor de ardere și abandonarea conceptului neștiințific de flogiston, clarificarea noțiunilor de substanță și element (Lavoisier) și cu descoperirea legilor cantitative ale chimiei (din care legea conservării cantităților de substanță în reacțiile chimice a fost formulată de Lavoisier și intuită de Lomonosov). Introducerea măsurărilor cantitative a permis descoperirea legilor combinării chimice : legea proporțiilor definite (Proust, 1799), legea proporțiilor multiple (Dalton, 1803), legea volumelor constante (Gay Lussac, 1808). Cu aceasta c. devine știință. Pasul următor a fost elaborarea teoriei atomistice a lui Dalton (1805) care dă un sens nou, fizic, termenului de *atom*, folosit de filosofii din antichitate ; în legătură cu aceasta, introducerea noțiunii de masă atomică reprezintă de asemenea o realizare de mare importanță ulterioară pentru știința chimică. Teoria lui Avogadro, clarificarea noțiunii de moleculă (1811) și determinările de mase moleculare, împreună cu sistemul de notare elaborat de Gerhardt și Laurent (1848) au fost premergătoare ideii de *valență* (Frankland 1853). Lucrările lui Berzelius, care a stabilit o listă cu masele atomice ale unui număr de 46 elemente cunoscute pe timpul său și a încercat o explicație a naturii legăturii chimice într-o teorie zisă dualistă, bazată pe ideea atracției dintre particule încărcate cu electricitate de semn contrar, merită de asemenea amintite. Aceste idei își aveau originea în experiențele lui Davy, care studiase acțiunea curentului electric asupra substanțelor chimice. Primul congres internațional al chimiștilor de la Karlsruhe în 1860, la care au participat cei mai mulți dintre marii chimiști ai vremii, a jucat un rol decisiv în clarificarea și acceptarea unanimă a unor noțiuni fundamentale, ca valență, moleculă, etc.

Secolul al XIX-lea, pe lîngă faptul că încadrează chimia ca știință prin fixarea principiilor teoretice, legilor generale și a cadrului de desfășurare a activităților sale și a culegerii de informații, mai are meritul de a departaja principalele domenii ale chimiei, orientînd activitatea chimiștilor, îngustînd cîmpul de cercetare, ceea ce a avut ca rezultat explozia de cunoștințe obținute în acest domeniu al științelor naturii. Conturarea celor două domenii mari inițiale ale chimiei — chimia organică și chimia anorganică sau minerală — ca ramuri separate de studiu s-a făcut ca urmare a tendinței de clasificare a diverșilor compuși cunoscuți pe baza surselor din care proveneau. Dezvoltarea istorică a științei chimice, începînd cu a doua jumătate a secolului al XIX-lea, poate fi mai clar urmărită în cadrul diverselor domenii în parte. Acestea deși nu au evoluat independent, au manifestat particularități specifice metodei de studiu aplicate.

Compușii organici erau cei izolați din plante și animale. Proprietățile particulare, cu totul diferite de cele ale substanțelor izolate din surse minerale (bine studiate de alchimiști) au generat teoria „forței vitale" crezută a fi singura capabilă de a forma acele substanțe izolate din ființele vii. Teoria vitalistă nega așadar posibilitatea de sinteză în laborator a unui compus organic. Falsitatea teoriei vitaliste a fost dovedită în urma experiențelor lui Wöhler de transformare a cianatului de amoniu în uree (1828), iar apoi de sinteza acidului acetic de către Kolbe (1845). Înlăturarea definitivă a teoriei vitaliste s-a făcut în 1860 prin publicarea tratatului lui Berthelot „La chimie organique fondée sur la synthèse", ceea ce a permis dezvoltarea în continuare a chimiei organice pe baze științifice. Descoperirea legilor generale ale chimiei organice și fundamentarea științifică a acestei ramuri a chimiei a fost posibilă datorită lucrărilor experimentale intensive asupra compoziției compușilor organici (Berzelius) și punerii la punct a metodelor analitice de dozare a carbonului și hidrogenului (Liebig, 1831) și a azotului (Dumas, 1833). Astfel, s-a conturat fenomenul de izomerie enunțat de Berzelius în 1834 pentru a cărei explicare s-au imaginat la început teoria grupurilor și a radicalilor.

Teoria structurală organică a fost propusă în 1858 concomitent de Couper (primul care a reprezentat legăturile de valență prin liniuțe) și Kekulé, ducînd la crearea modelelor structurale bazate pe tetravalența atomului de carbon. Kekulé propune în 1865 formula benzenului ca structură hexagonală, iar în 1866 sugerează dispunerea tetraedrică a valențelor atomului de carbon (poate sub influența studiilor sale inițiale de arhitectură). Butlerov dezvoltă izomeria constituțională sintetizînd *terț*-butanolul prevăzut teoretic ; celebrele lucrări ale lui Pasteur (1848) asupra activității optice a acizilor tartrici au permis elaborarea teoriilor stereochimice de către Le Bel și van't Hoff (1874), dezvoltate ulterior de A. von Baeyer (1885) în teoria tensiunii ciclurilor, de Sachse (1890) și Mohr (1918) referitor la structura ciclurilor mai mari de șase atomi, ajungînd în final la analiza conformațională a structurii compușilor organici (D. Barton, 1950).

Dacă începuturile chimiei organice s-au făcut prin cercetarea produșilor naturali, poate cu scopul nemărturisit de descifrare a mecanismelor vieții, după perioada de acumulare de cunoștințe noi experimentale și de fundamentare teoretică, s-a revenit la studiul intensiv al produșilor naturali, cu un avînt sporit, ca un corolar al stadiului de dezvoltare atins. Studiul compușilor organici naturali era preocuparea principală a chimiștilor organicieni din sec. XIX, deoarece acești compuși reprezentau unica sursă de substanțe organice. Descifrarea structurilor complexe ale alcaloizilor (Perkin Jr., R. Robinson), a coloranților naturali — carotinoide (Willstätter), a zaharurilor (E. Fischer) a condus ulterior la realizarea sintezei multora din acești produși naturali : alizarina (Graebe și Liebermann, 1868), conilna (Ladenburg, 1886), glucoza (Fischer, 1890), camforul (Komppa, 1903), tropinona (Robinson, 1917), antocianine (Robinson, 1931), vitamina C (Howarth, 1933),

chinina (Woodward şi Doering, 1945), vitamina A (Isler, 1947), colesterolul (Woodward, 1952), oxitocina, vasopresina (du Vigneaud, 1955), ribonucleaze (Moore şi Stein, 1960), polipeptide (Merrifield, 1963), vitamina B_{12} (Woodward, 1972), nucleotide şi coenzime (Todd), prostaglandine (Corey).

Remarcabilele realizări în domeniul sintezei compuşilor naturali au fost posibile datorită descoperirii unor procedee de sinteză cu o arie largă de răspîndire. Dintre marii chimişti organicieni al căror nume a rămas legat de anumite metode de sinteză vom aminti doar pe V. Grignard (compuşi organomagnezieni), Friedel şi Crafts (alchilări şi acilări în seria aromatică), Diels şi Alder (reacţii de cicloadiţie), Wittig (sinteza stereospecifică de alchene), Brown (chimia organoboranilor), Huisgen (cicloadiţii 1,3-dipolare).

În domeniul chimiei teoretice, generaţia chimiştilor teoreticieni de la finele sec. XIX, după Kekulé, epocă în care se îmbinau activităţile experimentale intensive pentru culegerea de noi date cu timide încercări de generalizare este reprezentată de Thiele, Erlenmeyer, Bamberger, Markovnikov. O problemă cheie a chimiei organice a constituit-o structura benzenului şi aromaticitatea. Un succes remarcabil l-a repurtat E. Hückel (1931) care a fundamentat teoria aromaticităţii şi caracterului aromatic. Studiile de mecanism şi cinetică chimică organică au fost dezvoltate de şcoala lui Ingold şi Hughes, iar relaţiile cantitative structură-reactivitate propuse prima dată de Hammett (1937) au fost creator completate de Taft, Brown, Yonezawa. Problemele de stereochimie, esenţiale pentru studiul posibilităţilor de sinteză asimetrică, au fost elucidate de Cram, Prelog, Cahn, Mislow. În 1965 a fost pusă la punct teoria conservării simetriei orbitalilor (Woodward şi Hoffmann), care a deschis un domeniu larg de investigaţie a reacţiilor pericielice.

Chimia anorganică s-a separat ca disciplină independentă în paralel cu c. organică, spre sfîrşitul sec. XVIII, odată cu constituirea chimiei ca ştiinţă. În 1789 Lavoisier a publicat prima listă a elementelor chimice cunoscute şi în acelaşi timp a elaborat principiile nomenclaturii combinaţiilor anorganice, rămase valabile, în mare măsură, pînă în prezent. La sfîrşitul sec. XVIII erau cunoscute 32 elemente, dintre care 19 elemente au fost descoperite în cursul acelui secol. Marile rezultate teoretice ca : teoria atomistică a lui Dalton, teoria dualistă a lui Berzelius, stabilirea noţiunii de valenţă, etc., au afectat în primul rînd c. anorganică Progresele înregistrate la începutul sec. XIX în c. anorganică au fost deosebit de semnificative : studierea acţiunii curentului electric asupra substanţelor chimice (Davy) a dus la obţinerea în stare liberă a sodiului, potasiului, calciului, magneziului, stronţiului şi bariului. Teoria dualistă a lui Berzelius (elaborată între 1812—1819) a explicat interacţiunile chimice prin atracţie electrostatică şi a dus la separarea elementelor în electropozitive (metalele) şi electronegative (metaloidele). Descoperirea sistemului periodic de clasificare a elementelor (Mendeleev 1869, Lothar Meyer 1869 — 1870) a permis clarificarea relaţiilor de asemănare dintre elemente şi precizarea existenţei unor noi elemente, încă necunoscute la acea dată (Mendeleev 1869) şi a uşurat descoperirea lor. Dintre acestea, gazele rare (Ramsey, Rayleigh, 1894) au constituit o descoperire importantă, care a influenţat mai tîrziu elaborarea teoriei legăturii chimice de către Kossel, Lewis, Pauling, Sidgwick şi alţii. Descoperirea radioactivităţii (Becquerel) şi a unor elemente radioactive ca radiul şi poloniul (Marie şi Pierre Curie, 1898), elucidarea structurii atomului şi a învelişului electronic, au dus la explicarea structurii sistemului periodic al elementelor şi a originii sale, precum şi la înţelegerea naturii legăturii chimice, au dat naştere radiochimiei (sau chimia elementelor radioactive) şi au premers descoperirea energiei nucleare. În toate aceste rezultate c. anorganică a folosit în mare măsură descoperirile fizicii şi a beneficiat de dezvoltarea chimiei fizice. Lista elementelor chimice a continuat să crească prin descoperirea elementelor transuranice (după 1940), completarea familiei actinidelor şi a post-actinidelor pînă la elementul 109 (1984). O deosebită importanţă a avut pentru c. anorganică elaborarea teoriei coordinaţiei (Werner 1893—1895), care a elucidat natura unui mare număr de compuşi anorganici, în special ai metalelor şi a stimulat realizările din domeniul c. anorganică preparative în esenţă creînd o nouă concepţie ştiinţifică. În a doua jumătate a secolului al XIX-lea se constituie o altă ramură a chimiei devenită fundamentală — *chimia fizică*, disciplină situată la graniţa dintre fizică şi chimie, care permite elaborarea unor explicaţii calitative şi cantitative unitare proceselor chimice. Primele manifestări îmbinînd chimia cu fizica apar în ultima jumătate a sec. XVIII. În 1751 M. V. Lomonosov a predat un curs de Chimie fizică iar în 1754 un elev al său, V. I. Klementiev, şi-a susţinut disertaţia în chimie fizică. Lipsită de ecoul meritat printre contemporanii săi, iniţiativa lui Lomonosov a fost dată uitării pentru mai mult de un secol ; abia în 1865 Beketov, inspirîndu-se din lucrările lui Lomonosov, a început predarea unui curs de chimie fizică la Universitatea din Harkov. De altfel, anunţate din prima jumătate a sec. XIX, mai ales prin valoroasele lucrări de electrochimie ale lui Faraday (1791 — 1867) (legile electrolizei), cercetări mai adîncite şi diversificate în domeniul chimiei fizice au început în a doua jumătate a acestui secol. Astfel sînt cercetările întreprinse de M. Berthelot (1827—1907) şi L. Pean de St. Gilles asupra afinităţii chimice şi echilibrului chimic, de H. Sainte Claire Deville (1818 — 1881) asupra disociaţiei termice, de C. M. Guldberg (1836 — 1902) şi P. Waage (1833—1900) asupra afinităţii chimice, de A. Hartman în domeniul termodinamicii chimice, de H. von Helmholtz (1821 — 1894) în acelaşi domeniu, de J. W. Gibbs (1839 — 1903) şi H. Le Châtelier (1850 — 1936) asupra echilibrului chimic, de J. Thomsen (1826 — 1909) în domeniul termochimiei, de J. H. van't Hoff (1852 — 1919) (primul laureat al premiului Nobel al chimiei 1901), în termodinamica chimică, dinamica chimică şi stereochimie de — M. Planck (1858 — 1947) în termodinamica soluţiilor diluate, de S. Arrhenius (1859 — 1927) asupra soluţiilor de electroliţi, pentru a cita o parte din valoroasele contribuţii care au dus la afirmarea ştiinţifică a chimiei fizice şi la stabilirea statutului său ca disciplină. În fine chimia fizică s-a îmbogăţit cu marele capitol al structurii materiei cuprinzînd structura atomilor, moleculelor, particulelor plurimoleculare şi coloidale. Acest capitol al structurii materiei este un produs al secolului al XX-lea, apărut şi dezvoltat ca urmare a descoperirilor fundamentale în domeniul particulelor subatomice. Contribuţii esenţiale în acest domeniu au fost aduse de o pleiadă de chimişti şi fizicieni străluciţi care ilustrează poate cel mai pregnant caracterul specific al cercetării moderne — munca de colaborare, activitatea colectivă. Aprofundarea structurii materiei a început cu descoperirea radioactivităţii de H. Becquerel (1852 — 1908), Maria Curie Sklodowska (1867 — 1934) şi Pierre Curie (1859 — 1906), a legilor de dezintegrare a elementelor radioactive de F. Soddy (1877 — — 1956) şi K. Fajans, realizarea primei transmutaţii de elemente prin transformarea azotului în oxigen în urma bombardării cu particule alfa de către E. Rutherford în 1919, descoperirea radioactivităţii artificiale de Irene Curie (1897 — 1956) şi F. Joliot-Curie (1900 — 1958) şi apoi fisiunea nucleului de uraniu în 1939 de O. Hahn (1879 — 1968) şi F. Strassmann (n. 1902). Formularea unor modele atomice s-a făcut încă înaintea descoperirii tuturor particulelor subatomice, începînd cu primul model intuitiv, planetar, al lui E. Rutherford (1871 — 1937), apoi modelul orbital al lui N. Bohr (1885— 1962) care include postulate bazate pe ecuaţia lui Planck, completat şi corectat de Sommerfeld (1868 — 1951) prin introducerea orbitelor eliptice ale electronilor, de W. Pauli (1900— 1958) care enunţă principiul de excluziune, de L. de Broglie, creatorul mecanicii cuantice, E. Schrö-

dinger (1887 — 1961) care a formulat ecuaţia funcţiei de undă. În aceeaşi perioadă se descoperă un număr de particule subatomice. J. Chadwick (1891—1974) descoperă neutronul în 1932, după ce Aston (1877 — 1945) dovedise cu ajutorul spectrografului de masă, pe care îl inventase, existenţa izotopilor stabili ai multor elemente. C. D. Anderson (n.1905) descoperă pozitronul în 1932, iar împreună cu Niedermayer a dovedit existenţa mezonilor care fuseseră postulaţi în 1935 de H. Yukawa (n. 1907) şi de savantul român A. Proca. Se dezvoltă şi teoriile privind natura valenţelor pe baze electronice. Primele definiţii ale covalenţei şi electrovalenţei sînt formulate de W. Kossel (1888 — 1956) în 1916 şi completate în 1919 de I. Langmuir (1881 — 1957) şi G. N. Lewis (1875 — 1946). Ulterior W. Heitler şi F. London (1900 — 1954) au explicat covalenţa prin teoria mecanicii cuantice a structurii atomice, elaborînd metoda de calcul a legăturilor de valenţă, completată apoi de L. Pauling (n. 1901), K. Slatter etc. O altă metodă de calcul, a orbitalilor moleculari, a fost iniţiată de F. Hund (1896) şi dezvoltată de J. E. Lennard-Jones şi de E. Hückel (1896), care au aplicat teoria cuantică a legăturii în special la compuşii aromatici, completată apoi de teoria rezonanţei formulată de L. Pauling. Deşi cercetarea chimică nu poate fi imaginată fără efectuarea de analize chimice, totuşi această ramură a chimiei s-a detaşat relativ recent ca domeniu de sine stătător. În fazele iniţiale, *chimia analitică* se ocupa cu aspectele calitative. Măsurările cantitative au început să devină o preocupare sistematică după Lavoisier. În secolul al XIX-lea efectuarea analizelor chimice nu devenise încă o specializare aparte ci era făcută în general de sinteziști. Paralel cu descoperirile făcute de fizicieni şi cu punerea la punct a diverselor tipuri de aparate de măsură apar şi se dezvoltă metodele instrumentale de analiză ceea ce determină şi desprinderea chimiei analitice ca o ramură bine conturată a chimiei. Dintre metodele chimice de analiză, *complexometria* elaborată în 1906 de I.. A. Ciugaev (1873 — 1922) se bazează pe utilizarea reactivilor organici pentru identificarea şi dozarea selectivă a metalelor (dimetilglioxima — reactivul Ciugaev). O contribuţie importantă a avut şi savantul român G. Spacu (1883 — 1955) — mercaptobenztiazolul, reactivul Spacu. G. Schwarzenbach introduce în 1945 complexonii (acizi aminopolicarboxilici). În epoca modernă a chimiei se elaborează noi procedee de analiză chimică instrumentală, în continuă perfecţionare prin automatizarea avansată a aparaturii şi creşterea preciziei şi acurateţei determinărilor. Istoricul dezvoltării analizei instrumentale se împleteşte strîns cu istoria fizicii de aceea se vor menţiona numai unele din procedeele de foarte largă răspîndire.

Cromatografia a fost imaginată şi aplicată în 1901 de botanistul M. S. Tvet (1872 — 1913) pentru studiul pigmenţilor vegetali fără modificarea compuşilor. Denumirea se datorează faptului că tehnica era aplicată la separarea unor compuşi coloraţi. După aproximativ 30 de ani de la experienţele lui Tvet, L. Zechmeister redescoperă şi extinde metoda cromatografiei care s-a diversificat devenind unul din cele mai eficiente şi rapide procedee de separare şi analiză a unor amestecuri complexe de substanţe. În prezent metoda cromatografică s-a diversificat foarte mult; există diverse metode de clasificare a procedeelor cromatografice. Tvet aplica procedeul de cromatografie de adsorbţie pe coloană. Ulterior după introducerea conceptului de eluţie cromatografică de către T. Reichstein şi J. van Euw în 1938, A.J.P. Martin şi R.L.M. Synge crează în 1941 cromatografia de repartiţie pe coloană pentru analiza aminoacizilor. *Cromatografia de hîrtie* a fost utilizată prima dată în 1944 de R. Consden, A. H. Gordon şi A. J.P. Martin. *Cromatografia pe strat subţire* este descrisă prima dată de N. A. Izmailov şi M. S. Sraiber în 1938, dar începînd din 1956 este standardizată şi perfecţionată de E. Stahl. Fenomenul de schimb ionic a fost descoperit în 1850 de Thomson în studiul unor pămînturi ce conţineau zeoliţi. Primul schimbător de ioni artificial a fost preparat în 1858 de H. Elchhorn din silicat şi aluminat de sodiu şi utilizat la dedurizarea apei. Schimbul ionic a început să fie folosit în cromatografia pe coloană din 1947 de B.H. Ketele şi G. E. Boyd şi de E. R. Tompkins la separarea pămînturilor rare şi a unor produşi de fisiune, iar din 1948 de S. Moore şi W. H. Stein la separarea aminoacizilor. *Cromatografia de partiţie gaz-lichid*, propusă în 1941 de A.J.P. Martin şi R.L.M. Synge, a devenit efectiv o metodă de analiză în 1952 pusă la punct de A.T. James şi A.J.P. Martin. *Cromatografia pe gel permeabil* a apărut în 1964 cînd J. C. Moore sintetizează gelurile de stiren-divinilbenzen şi este aplicată cu deosebit succes în chimia polimerilor. Dintre diversele metode spectrometrice, *spectrometria de microunde* a început să fie aplicată în 1945. Prima corelare între structura chimică şi *spectrul în infraroşu* a fost făcută de Abney şi Festing în 1881, iar prima atribuire a unei benzi de Julius în 1892. Primele aplicaţii analitice mai extinse aparţin lui W. W. Coblentz care a publicat tabele spectrale în anii 1905 — 1908. *Difuzia combinată a luminii* a fost prevăzută de Smekal în 1923 şi descoperită experimental la lichide de C. Raman în 1928 şi la cristale de Landsberg şi Mandelstam în acelaşi an. Primele determinări de *spectrometrie de masă* au fost făcute de J. J. Thomson în 1912. Metoda a fost dezvoltată de F. W. Aston, iar în 1940 Hoover şi Washburn au adaptat metoda la studiile de petrochimie. *Spectrometria de rezonanţă magnetică nucleară*, prevăzută în 1936 de C. Garter, a fost realizată practic de F. Bloch şi independent de F. M. Purcell în 1945. *Rezonanţa electronică de spin* a fost realizată pentru prima dată în 1944 de E. Zavoiski. *Polarografia* a fost elaborată de J. Heyrovsky în 1925. *Difracţia cu raze X* a fost observată prima dată de W. Friedrich în 1912 şi a devenit un procedeu analitic după 1920 (A. Compton, P. Debye şi P. Scherrer). Deşi noţiunea de polimer a fost formulată prima dată de Berzelius în 1833, iar primul polimer sintetic, polilactida, este obţinut în acelaşi an de Gay-Lussac şi Pelouze prin încălzirea acidului lactic, şi Braconnot face prima transformare polimeranaloagă prin sinteza triacetatului de celuloză, *chimia macromoleculară* s-a separat ca ramură independentă a chimiei doar în secolul al XX-lea. Studiile în acest domeniu s-au axat pe cercetarea produşilor naturali. Determinarea structurii compuşilor macromoleculari şi a proprietăţilor acestora a fost mult timp îngreunată de imposibilitatea separării lor în stare pură prin metodele clasice ale chimiei organice şi găsirii constantelor fizice (temperatură de topire, masă moleculară etc.). Pe baza analizei elementare a fost posibilă numai determinarea compoziţiei chimice a polimerilor.

Din aceste metode savanţii de frunte de la sfîrşitul sec. XIX şi începutul sec. XX au încercat să rezolve această problemă folosind metodele chimiei organice clasice şi anume descompunerea polimerilor în resturi simple prin hidroliză şi apoi sinteza din acestea a polimerului iniţial. Pe această cale s-au obţinut informaţii preţioase cu privire la structura celulozei, amidonului şi albuminelor. Importante în acest sens sînt lucrările lui E. Fischer (1852 — 1919) privind sinteza polipeptidelor. Studiul structurii şi proprietăţilor compuşilor macromoleculari a fost posibil numai prin dezvoltarea chimiei fizice şi descoperirea roentgenografiei, electronografiei şi a altor metode fizice de analiză. Au fost elaborate de asemenea metode speciale pentru determinarea maselor moleculare, formei şi structurii moleculelor gigantice, necunoscute în chimia clasică.

În paralel s-au dezvoltat şi metodele de prelucrare a polimerilor naturali. Apare industria cauciucului vulcanizat, (C. Goodyear, 1839), industria nitrocelulozei şi, pe baza ei, celuloidul (J. S. Hyatt, 1869), fibrele artificiale şi lacurile nitrocelulozice. Începe producerea ebonitei (C. Goodyear 1852), a maselor plastice pe bază de albumină (Galantue 1897), a răşinilor alchidice şi furfurolformaldehidice. Se dezvoltă studiile asupra structurii chimice şi a reacţiilor compuşilor macromoleculari. Savanţi ca Butlerov

(1828 — 1886), Bouchardat, Manasse, Kondakov, Lebedev, (1874 — 1934), Nastinkov, Soringhin, Smith şi alţii au contribuit la dezvoltarea sintezei şi studierii diverşilor polimeri, precum şi a reacţiilor de polimerizare şi policondensare.
După primul război mondial chimia macromoleculară ia un avînt deosebit. În această perioadă s-au stabilit definitiv principiile structurii combinaţiilor macromoleculare, la a căror elaborare şi-au adus un aport însemnat Staudinger (1881), Carothers şi alţii.

În 1925 Staudinger stabileşte structura polimerilor formaldehidici şi trage concluzia că sînt macromolecule în formă de lanţ. Noţiunea de macromolecule în formă de lanţ înalt polimere devine cunoscută de abia în 1930, după largi dispute cu adepţii concepţiei micelare, formulată de H. Mark şi K. H. Meyer în 1928. Faptul că polimerii reprezintă un amestec de polimeromologi a fost arătat în 1863 de Lourenco pe baza oligomerilor etilenglicolului şi apoi de Curtius prin condensarea glicinei. Cea mai clară reprezentare a structurii polimeromoloage a substanţelor înalt moleculare a fost formulată de Staudinger în 1929.

În 1934 Staudinger şi Scholtz introduc noţiunea de transformări polimeranaloage, prin care are loc înlocuirea unor grupări cu altele fără schimbarea scheletului de bază al catenei polimere.

În aceeaşi perioadă Staudinger propune denumirea de „macromoleculă" pentru desemnarea moleculelor polimere de substanţele mic moleculare. Studii referitoare la termodinamica soluţiilor de polimeri efectuate de M. L. Huggins, P. Flory, V. A. Karghin, S. M. Lipatova şi alţii au arătat că majoritatea compuşilor macromoleculari formează soluţii obişnuite şi numai o mică parte din aceştia pot forma soluţii coloidale. Dezvoltarea rapidă a cineticii şi termodinamicii chimice a făcut posibilă, nu după mult timp, punerea bazelor teoretice a metodelor de sinteză a compuşilor macromoleculari.
Astfel după ce N. N. Semenov descoperă teoria reacţiilor înlănţuite se elaborează teoria polimerizării înlănţuite, una din cele mai importante metode de sinteză a compuşilor macromoleculari. Această teorie s-a dezvoltat rapid pe seama cercetărilor întreprinse de Schultz, Medvedev, Norish, Bagdazarian şi alţii. Un rol important în acest domeniu l-a avut Lebedev care, studiind cinetica proceselor de polimerizare, a arătat pentru prima dată dependenţa vitezei de polimerizare de structura chimică a monomerului.
Bazele teoretice ale policondensării ca metodă de sinteză a compuşilor macromoleculari au fost puse de W. E. Carothers şi au fost dezvoltate apoi de V. V. Korşak, C. S. Marvel, H. S. Petrov şi alţii.

După stabilirea principiilor de bază ale structurii macromoleculelor se observă un progres însemnat în dezvoltarea reprezentărilor teoretice ale chimiei compuşilor macromoleculari şi apariţia unui număr imens de polimeri noi. Dacă în primul stadiu al chimiei polimerilor, una din direcţiile principale a constituit-o modificarea polimerilor naturali, în cel de-al doilea stadiu (după 1925) această orientare a cedat locul sintezei polimerilor din produşii de prelucrare a petrolului, cărbunelului şi gazelor naturale.

Chimia compuşilor macromoleculari a căpătat un nou avînt după descoperirea de către Ziegler (1954) a catalizatorilor organo-metalici (combinaţii aluminiu organice în amestec cu clorură de titan) şi, pe această bază, a polimerizării stereospecifice de către Natta (1955). Posibilitatea obţinerii de polimeri stereoregulaţi (izotactici şi sindiotactici) cu ajutorul catalizatorilor Ziegler-Natta a condus la obţinerea de cauciucuri sintetice cu proprietăţi similare cauciucului natural şi de noi materiale plastice (polietilenă de joasă presiune, polipropilenă izotactică), etc.).

De remarcat este faptul că în paralel cu descoperirea de noi polimeri s-au dezvoltat şi noi metode de sinteză ale acestora. Succese importante s-au obţinut în ultimii ani în domeniul sintezei polimerilor în fază solidă, obţinerii de polimeri termostabili sau cu duble legături conjugate. Utilizarea oligomerilor pentru sinteza polimerilor a lărgit mult posibilităţile de obţinere a unor noi materiale, cu proprietăţi fizico-mecanice deosebite. Viscozitatea ridicată a oligomerilor a făcut posibilă obţinerea de produse şi realizarea polimerizării în piesele deja formate, ceea ce a înlăturat o serie de dificultăţi însemnate legate de prelucrarea unor polimeri cu temperatură ridicată de topire sau greu solubili. Succese importante au fost obţinute în domeniul sintezei de polimeri elementoorganici sau anorganici, precum şi în domeniul biopolimerilor. Ca rezultat al intensificării cercetărilor în domeniul chimiei macromoleculare s-a dezvoltat rapid şi producţia industrială a polimerilor care s-a dublat la fiecare cinci ani.

Chimia biologică (Biochimia) a fost recunoscută ca ştiinţă aparte doar în ultimele decenii. Începuturile sale sînt însă foarte îndepărtate, fiind legate de cunoştinţele empirice asupra unor procese de fermentaţie şi de încercările de a li se afla natura, de speculaţiile privind rolul aerului în utilizarea alimentelor (Leonardo da Vinci compara nutriţia animală cu o luminare care se consumă), de căutarea elixirului vieţii de către alchimişti (sec. IV—XV), de preocupările iatrochimiştilor de a introduce chimioterapia în medicină (sec. XVI—XVII). Istoria biochimiei începe cu adevărat abia în sec. al XVIII-lea cînd însăşi chimia începe să prindă formă (perioada flogistică). După ce Priestley descoperă oxigenul, arătînd că este consumat de animale şi produs de vegetale (1770—1774), Ingenhousz dovedeşte că lumina este necesară producerii oxigenului de către plantele verzi şi că acestea folosesc „gazul carbonic" (1779 — 1796). Acumularea unui mare număr de cunoştinţe permite efectuarea experienţei prin care Lavoisier demonstrează că respiraţia este o oxidare, fiind primul care a măsurat consumul de oxigen pe un subiect uman (1780 — 1789). Aplicînd legea conservării masei şi tehnicile analizei cantitative în studiul sistemelor biologice, Liebig a lămurit bazele nutriţiei minerale şi vegetale (1840) şi legităţile alimentaţiei raţionale a omului şi animalelor (1844). Payen şi Persoz (1833) purifică prima enzimă, o „diastază" (amilaza) din grîu, arătînd că ea este termolabilă şi îi precizează rolul. Descoperirile ştiinţifice se succed cu rapiditate. Berzelius postulează natura catalitică a fermentaţiei (1837), Mulder realizează primele studii sistematice asupra proteinelor (1838), Schleider şi Schwann enunţă teoria celulară (1838), iar Mayer stabileşte prima lege a termodinamicii şi studiază aplicarea sa pe organisme vii (1842).

În 1890 E. Fischer începe studiul structurii şi al sintezei zaharurilor, continuînd apoi cu izolarea maltazei şi a lactazei (1894). În 1895 E. Fischer şi L. Ach sintetizează acidul uric, iar în 1897 realizează sinteza unor alcaloizi, cofeină, teobromină, teofilină, şi a unor purine — xantina, hipoxantina, guanina, adenina. În fine prin lucrările sale din perioada 1901—1907 fundamentează experimental teoria peptidică a proteinelor reuşind sinteza unor aminoacizi (serina şi glucozamina împreună cu H. Leuchs, lisina împreună cu F. Weigart) şi a unor peptide, ajungînd să sintetizeze o octadecapeptidă în 1907. Primele peptide naturale sintetizate în laborator au fost oxitocina şi vasopresina (du Vigneaud, 1955). Istoricul vitaminelor reprezintă unul din capitolele cele mai importante ale biochimiei. Lunin emite prima ipoteză în 1880 asupra posibilităţii existenţei unor „factori accesorii" în alimentaţie, observaţie reluată de J. Stepp în 1909 şi deplin fundamentată de experienţele lui Hopkins (1906 — 1916). Funk izolează în 1911 din coaja de orez prima vitamină din clasa vitaminelor B şi introduce şi numele acestor factori accesorii ai alimentaţiei. Treptat au fost izolate şi studiate toate vitaminele cunoscute pînă în prezent. Structura şi sinteza vitaminei A au fost realizate de P. Karrer în 1931, vitamină B_1 izolată de B. C. Yansen şi W. F. Donath în 1926, vitamina B_2 izolată în 1933 de R. Kuhn,

vitamina B_6 de Ohdake în 1932, iar vitamina B_{12} de A. Todd în 1948. Vitamina C a fost obținută de Szent-Gyorgy în 1928. Wiedans și Webster au izolat vitamina D_2 în 1932, Evans izolează tocoferolul (vitamina E) în 1921. P. Karrer izolează vitamina K în 1939 și în același an L. Fieser realizează sinteza sa. Vitamina P a fost izolată de Szent-Gyorgyi în 1936. Vitamina PP — Elvehjem, 1937. Ulterior s-a stabilit că vitaminele sînt constituenți ai unor enzime. Astfel în 1936 Lohmann și Schnitter au izolat cocarboxilaza care conține tiamină. Primul hormon, adrenalina a fost izolat în 1901 de Takamine și Aldrich și sintetizat de F. Stolz în 1904. Banting și Best izolează insulina în 1922 și în stare cristalizată în 1925 de către Abel. Primele cercetări au fost făcute însă de savantul român I. Paulescu încă din 1903 și publicate în 1921. Tiroxina este izolată în 1919 de Kendall iar sinteza ei este realizată în 1926 de Harington. Din grupa hormonilor androgeni, androsterona a fost izolată și i s-a stabilit structura în 1932 de Butenandt, iar sinteza ei parțială s-a realizat de Ruzicka în 1934 ; androstenolona izolată de Butenandt în 1934 și sintetizată de Ruzicka în 1935 ; testosterona, izolată în stare cristalină de Laqueur în 1935 și sintetizată în 1935 de Butenandt și Ruzicka și în 1939 de Miescher. Dintre hormonii estrogeni, estrona a fost izolată de Butenandt și simultan Doisy în 1929, estriolul de Marrian, 1930, equilenina și equilina de A. Girard, 1932, estradiolul de Doisy, 1936. Progesterona, un hormon gestogen, a fost izolată simultan de A. Butenandt, W. M. Allen, H. K. Slotta și A. Wettstein în 1934. Corticotropina (hormonul adrenocorticotrop — ACTH) a fost sintetizată de K. Hofmann, (1962) și Schwyzer, (1963). Biochimia a obținut succese remarcabile în studiul privind structura și funcțiile acizilor nucleici, contribuind la elucidarea multor aspecte legate de continuitatea și evoluția genetică a lumii vii. Biochimistul elvețian Miescher, a izolat pentru prima dată ADN, (vezi dezoxiribonucleic acid) în 1869.

Au fost necesari mai mult de 70 de ani de cercetare pentru identificarea constituenților elementari ai ADN și pentru determinarea structurii sale. În 1944 Avery și colaboratorii săi au descoperit rolul ADN de suport al informației genetice. Watson și Crick, în 1953, emit ipoteza structurii în dublu helix a ADN, ipoteză care antrenează rapid o remarcabilă convergență a ideilor și a dovezilor experimentale în genetică, biochimie și fizică moleculară. Ipoteza lui Watson și Crick s-a dezvoltat și s-a amplificat conducînd la ceea ce Crick a numit dogma fundamentală a geneticii moleculare, dogmă care afirmă că informația genetică se transmite de la ADN la ARN (vezi ribonucleic acid) și apoi de la ARN la proteine. În 1957, Hoagland și colaboratorii săi izolează ARN de transfer și îi indică funcțiile. Jacob și Monod propun, în 1961, ipoteza operonului și postulează existența și funcția ARN mesager. Între 1961 — 1965 Nirenber, Choran, d'Ochoa identifică alfabetul codului genetic al aminoacizilor.

C. este în prezent o știință complexă, vastă, ramificată în mai multe discipline independente, legate între ele prin domenii de graniță, cu caracter interdisciplinar. Încă de la începuturile formării **c.** ca știință, după natura substanțelor pe care le studiază, **c.** s-a separat în două ramuri distincte : **c.** *anorganică* și **c.** *organică*. **C.** anorganică se preocupa de substanțele provenite din lumea minerală (nevie), iar **c.** organică se ocupa cu substanțele de origine biologică (animală și vegetală). Această diviziune s-a menținut, pe alte baze, pînă în zilele noastre. În prezent obiectul chimiei organice îl constituie hidrocarburile și derivații lor, indiferent de originea lor naturală sau sintetică. De fapt, în prezent, numărul substanțelor organice sintetizate în laborator este mult mai mare decît al celor de origine biologică. **C.** *anorganică* se ocupă cu combinațiile tuturor elementelor. Este bine cunoscut faptul că există combinații anorganice prezente și în organismele vii (de exemplu fosfatul de calciu din oase, sărurile minerale din sînge și alte lichide biologice), care sînt considerate substanțe anorganice fiindcă nu conțin carbon. În ultimii ani s-a conturat o „a treia chimie", **c.** *elementoorganică* și *organometalică* ; ultima disciplină se ocupă cu derivații organici ai metalelor din grupele principale și tranziționale ale sistemului periodic. Numărul total al combinațiilor chimice cunoscute a trecut de 8 milioane ; majoritatea sînt combinații organice. Dintr-un alt punct de vedere al clasificării, se poate face distincție între etapa *preparativă* sau *sintetică*, și cea *analitică*, aceste două domenii fiind suprapuse peste cele trei ramuri ale **c.** citate mai sus. Atît sinteza cît și analiza chimică se ocupă cu substanțe organice, anorganice și elementoorganice. Prepararea (*sinteza*) substanțelor chimice — fie că este vorba de substanțe noi, inexistente în natură și necunoscute anterior, fie că se reproduc în laborator substanțe naturale — este obligatoriu însoțită de *analiza chimică*, prima treaptă în identificarea unei substanțe fiind stabilirea compoziției . Înțelegerea legilor care guvernează fenomenele chimice este posibilă numai prin aplicarea cuceririlor fizicii ; cu aceasta se ocupă *chimia fizică*, la rîndul său cuprinzînd domenii variate ca termodinamica chimică, cinetica chimică, electrochimia, fotochimia, chimia radiațiilor, chimia coloidală, etc. Aplicarea principiilor mecanicii cuantice la explicarea fenomenelor chimice (valență, structură, reactivitate) a dat naștere unui domeniu important al chimiei fizice, **c.** *cuantică*. Conexiunile **c.** cu alte științe au generat domenii interdisciplinare ca *biochimia* și *biologia moleculară* (la granița cu biologia, studiind fenomenele chimice în procesele biologice), *geochimia* (în corelație cu geologia și mineralogia, studiind aspectele chimice ale proceselor din scoarța terestră), *cosmochimia* (studiind prezența și comportarea elementelor chimice în cosmos). **C.** este o știință cu o mare valoare aplicativă, pe baza căreia s-a dezvoltat o puternică industrie, care a influențat modul și nivelul de viață în societatea modernă și contemporană. Cu transpunerea la scară industrială a realizărilor științei chimice se ocupă **c.** *tehnologică* sau *tehnologia chimică*. O ramură a tehnologiei chimice care s-a conturat la începutul secolului și a căpătat o dezvoltare marcată în ultimele decenii este *petrochimia*, chimia prelucrării țițeiului și produselor derivate din țiței, a gazelor de sondă și de rafinărie, a gazului metan, în vederea valorificării superioare a acestor surse naturale de materii prime prin transformarea lor în alte produse chimice (produse finite, intermediari sau noi materii prime). După domeniile de aplicabilitate, s-au mai constituit și alte ramuri ale **c.** aplicative ca *agrochimia* (*chimia agricolă*), *chimia alimentară*, etc. În cadrul ramurilor principale ale chimiei, unele tipuri de combinații chimice joacă un rol deosebit, ceea ce a dus la delimitarea unor discipline bine definite, care aplică principiile și metodele generale la aceste tipuri de combinații. Astfel s-au născut **c.** *coloidală* și **c.** *polimerilor* (organici și anorganici), chimia *heterociclurilor* (organice și anorganice), chimia *compușilor coordinativi*, chimia *solidelor* etc. În fine o altă ramură de graniță a chimiei este *radiochimia* care studiază aspectele chimice ale fenomenului de radioactivitate și ale elementelor radioactive naturale și artificiale. Cercetările de radiochimie au implicații în aspectele teoretice ale chimiei prin studiile de mecanisme de reacție și de cinetică și ca procedee analitice de dozare a unor cantități în urme. Rădiochimia și-a găsit numeroase aplicații în special în biologie și medicină în studiile de metabolism și de farmacocinetică folosind trasori radioactivi, în geochimie prin determinarea vîrstei mineralelor, în arheologie prin datarea unor materiale. În prezent chimia se caracterizează prin : stăpînirea într-un înalt grad a metodelor de sinteză și analiză chimică, bazate pe o mare varietate de reacții și procese ; aplicarea intensivă a metodelor teoretice și instrumentației puse la dispoziție de fizică pentru elucidarea structurii combinațiilor chimice (metode spectroscopice și difractometrice) ; folosirea metodelor de calcul cuanto-chimic pentru prevederea și explicarea unor detalii fine ale interacțiunilor dintre atomi și molecule, a reactivității chimice ; implicarea tot mai profundă a chimiei în explicarea și influen-

ţarea proceselor biologice : prezenţa chimiei prin numeroase bunuri puse la dispoziţia societăţii, fără a ignora şi pericolul pe care poluarea chimică şi modificările ecologice produse de folosirea necontrolată a proceselor chimice la scară mare, industrială, îl prezintă pentru mediul înconjurător.

Industria chimică este ramura industrială care prin prelucrări fizice şi chimice transformă materiile prime în materiale şi produse de valoare şi utilitate superioară. Curînd după ce au început să funcţioneze primele fabrici de produse chimice, s-a conturat o nouă ramură a ştiinţei şi tehnicii, *ingineria chimică*. Obiectul de studiu al acestei ramuri ştiinţifice s-a desprins din conceptul de operaţie unitară, introdus de G. Davis în 1901. Acest concept s-a extins şi în alte industrii de transformare, cum sînt industria alimentară, industria uşoară etc. În etapa următoare de dezvoltare, ingineria chimică a trecut la studiul proceselor fundamentale principale (transferul de moment, transferul de căldură şi transferul de masă), operaţiile unitare fiind incluse ca aplicaţii particulare ale acestor procese fundamentale. În ultimii ani, ingineria chimică a inclus două noi discipline : *tehnica reacţiilor chimice*, care are ca obiect principal realizarea la scară industrială a reacţiilor chimice, inclusiv studiul reactoarelor chimice. A doua disciplină este *ingineria sistemelor*, un domeniu de studiu indispensabil în epoca actuală a colosîlor industriali moderni prin care să se asigure funcţionarea acestora în condiţii optime. Stadiul actual al cunoştinţelor teoretice căpătate în chimie se reflectă cel mai bine prin realizările remarcabile ale laturii sale practice, aplicative, în cadrul industriei chimice. Caracteristicile principale ale industriei chimice actuale sînt : *diversitatea* — a materiilor prime (surse minerale, vegetale, animale), a produselor (mai mult de zece mii de produse sînt fabricate la nivel de mare şi foarte mare tonaj, iar în total se fabrică circa 2 milioane de substanţe chimice), a mijloacelor de fabricaţie, a utilajelor şi a procedeelor de fabricaţie, a mijloacelor de urmărire a producţiei ; *complexitatea* — a unităţilor industriale care tind permanent să-şi diversifice sortimentele de produse obţinute dintr-un număr restrîns de materii prime, prin valorificarea superioară a produselor, subproduselor, intermediarilor şi deşeurilor (astfel au luat naştere combinatele — uzine mari integrate care asigură totodată şi un grad avansat de economie a utilităţilor), *dinamismul* în introducerea progresului tehnic şi ştiinţific, ceea ce antrenează frecventa modificare a proceselor tehnologice, a utilajelor şi a condiţiilor de lucru. În etapa actuală, ca în toate celelalte ramuri industriale, s-au introdus elementele de automatizare şi de optimizare. Ca rezultat al aplicării procedeelor continue de fabricaţie, de automatizare şi de optimizare, productivitatea muncii în industria chimică este foarte ridicată. Nu trebuie uitat faptul că în cadrul revoluţiei tehnico-ştiinţifice din epoca contemporană, industria chimică a căpătat şi un rol social. Succesele realizate în industria chimică au contribuit la progresul şi prosperitatea întregii omeniri. Domeniile producătoare de bunuri materiale în care intervine industria chimică sînt atît de numeroase şi de variate încît se poate chiar afirma că prncipala caracteristică a chimiei şi industriei sale chimice este *universalitatea*, chimia fiind prezentă actualmente în toate ramurile de activitate umană. Aceasta este poate explicaţia pentru prioritatea pe care a căpătat-o chimia şi industria chimică pe plan mondial, înregistrînd cea mai ridicată rată de creştere în cadrul celorlalte ramuri industriale. Astfel în decada 1961 — 1970, înainte de declanşarea crizei energetice mondiale, rata medie anuală de creştere a industriei chimice în unele ţări a fost următoarea ; Bulgaria, 19,2% ; Japonia, 15,5% ; Ungaria, 14,5% ; Polonia 13,3% ; U.R.S.S., 12,6% ; Italia, 10,6% ; R.F.G., 10,5 %, Cehoslovacia, 10,3% ; Franţa, 10,1% ; R.D.G., 7,2% ; S.U.A., 6,9 %, Anglia 6 %. În aceeaşi perioadă, în România rata anuală de creştere a ajuns la 22,7 %, fiind cea mai mare valoare înregistrată de dezvoltare industrială. Semnificativ este faptul că rata de creştere a industriei chimice în raport cu rata de creştere globală a industriei este supraunitară în toate ţările în curs de dezvoltare şi în ţările industriale : Anglia — 2,14, Ungaria — 2,13, Romania — 1,77, R.F.G. — — 1,77, Cehoslovacia — 1,71, Bulgaria — 1,68, Franţa — — 1,68, Polonia — 1,60, S.U.A. — 1,56, Italia — 1,51, U.R.S.S. — 1,48, R.D.G. — 1,18, Japonia — 1,10. De asemenea ponderea industriei chimice în raport cu întreaga industrie este în continuă creştere în toate ţările, aşa cum reiese şi din următoarele date care reprezintă ponderea industriei chimice în cadrul industriei globale în anii 1960 şi 1970 : U.R.S.S. — — 3,4 — 6,5 %. Bulgaria — 3,8 — 7,5 %, Cehoslovacia — 4,7 — 7,0 %, Ungaria 4,4 — 9,5 %, România — 6,6 — 10,4%, Polonia 7,4 — 11,6 %, Anglia 7,5 — 10,2 %, Italia 8,8 — 11,9 %, R.D.G. 9,4 — 10,7 %, R.F.G. 9,9 — 15,5 %, S.U.A. 10,1 — 12,7 %, Japonia 11,2 — 12,8 %, Franţa 13,4 — 19,8 %. O altă caracteristică a industriei chimice moderne este pătrunderea sa şi în mai mare măsură în toate sectoarele de activitate. Astfel din cele cca 2 milioane de produse chimice fabricate, peste 60 % sînt destinate altor ramuri industriale. De aici reiese foarte clar necesitatea obiectivă a dezvoltării industriei chimice pentru realizarea progresului continuu economic al întregei umanităţi. Astfel, industria minieră foloseşte explozibili şi substanţe de flotaţie, industria constructoare de maşini foloseşte răşinile sintetice, lubrifianţii şi materialele de protecţie anticorozivă, în industria electrotehnică se folosesc materiale plastice ca materiale izolante şi ca materiale cu pierderi dielectrice mici. De asemenea materiale plastice se folosesc pe scară largă şi în diversele industrii de transport, în construcţiile industriale şi civile. Rolul social al industriei chimice se manifestă şi prin aportul său în dezvoltarea industriei alimentare, a numeroase ramuri din industria uşoară şi poate ceea ce este cel mai important în îmbunătăţirea condiţiilor sanitare prin crearea industriei de medicamente, o ramură a industriei chimice. Contribuţia chimiei la creşterea vîrstei medii a populaţiei este esenţială prin aportul său la îmbunătăţirea condiţiilor de viaţă. Chimia şi industria chimică furnizează toată gama de îngrăşăminte şi pesticide necesare agriculturii moderne, vitaminele şi medicamentele necesare pentru zootehnie. În fine mai trebuie amintită producţia crescîndă de fire şi fibre sintetice şi artificiale, a coloranţilor şi a cauciucurilor sintetice.

Chimia în România. Pe teritoriul ţării noastre meşteşugurile cu caracter chimic ca de ex. : olăritul, tăbăcăria şi în special extragerea şi prelucrarea metalelor (aur, argint, cuprul şi aliajele lui, fier) sînt cunoscute de peste 2000 de ani. Minele de aur dacice din Munţii Apuseni, Banat şi Moldova, au fost unul din motivele cuceririi Daciei de către imperiul roman ; în această perioadă sarea se exploata la Ocna Mureşului, Ocna Dejului şi Cojocna, iar minereul de fier la Ghelar, Teliuc, Munţii Trascău etc. În perioada feudală se perfecţionează tehnicile de extracţie şi prelucrare în Moldova, Ţara Românească şi Transilvania ; în timpul lui Mircea cel Bătrîn sînt amintite salinele de la Ocnele Mari în Muntenia şi cele de la Tîrgul Trotuş (Tîrgul Ocna) din Moldova. În sec. XV—XVI ţiţeiul se extrăgea pentru ungerea osiilor şi lecuirea vitelor, la Ploieşti şi în regiunile Bacăului şi Buzăului. Pe timpul lui Matei Basarab funcţionau la Tîrgovişte şi lîngă Bacău manufacturi de sticlă, iar mina de cupru de la Baia de Aramă era intens exploatată. Sarea şi ceara de albine erau cerute în Imperiul Otoman, în mari cantităţi. Primele fabrici de hîrtie iau fiinţă în jurul anului 1535 la Braşov.

Despot Vodă a înfiinţat în 1562 o şcoală latină la Cotnari care nu a continuat după sfîrşitul domniei lui. În Transilvania fusese înfiinţată Şcoala Românească la Scheii Braşovului în 1495, iar în 1519 I. Honterus înfiinţează gimnaziul săsesc la Braşov. Paracelsus şi Agricola au vizitat Transilvania la începutul secolului XVI. Lui Dimitrie Cantemir (1673—1723) i se datorează primele scrieri despre chimie, influenţate de alchimistul olandez Van Helmont şi primii termeni adaptaţi la limba română : alchimist, metalon (metal), lembic (alambic),

magnis (magnet), duh de vin (alcool etilic). În 1794 a apărut la Cluj „Elemente chimiae, metalurgiae justa novum Lavoisier systema concinata et propriis confirmata" de Etienne Andras. Învăţământul în limba română are ca primi dascăli pe Gheorghe Asachi la Iaşi începînd din 1813 şi ulterior la Academia Mihăileană înfiinţată în 1835 de Mihail Sturza, iar în Bucureşti pe Gheorghe Lazăr începînd din 1818 la Academia (mai tîrziu Colegiul) de la Sfîntul Sava. Odată cu unirea Principatelor, s-au înfiinţat noi fabrici de zahăr (Sascut 1875, Chitila 1876), rachiu, bere, cărămizi (Bucureşti, 1865), var şi ciment (Comarnic, 1876), o rafinărie de petrol lampant la Rîfov lîngă Ploieşti în 1857 graţie căreia oraşul Bucureşti a fost primul oraş din lume iluminat cu petrol lampant. Începe exportul petrolului din Moldova prin concesiunea francezului Lalande (1861) şi din Muntenia prin Valachian Petroleum Company (1864). Predarea chimiei a început la Bucureşti la şcolile de medicină prin cursurile lui Carol Davilla (francez de origine) şi ale lui Alfred Bernath Lendvay (de origine austriacă). Pionierii români ai învăţămîntului chimic sînt Ştefan Micle (1820—1879) la Iaşi şi Alexe Marin (1814—1895) la Bucureşti. Se cuvine a fi amintit şi Nicolae Teclu (1839—1916) care a devenit profesor la Viena şi membru al Academiei Române în 1878. Cercetarea chimică din România îşi are începuturile în şcolile întemeiate de Petru Poni (1841—1925) la Iaşi şi Constantin I. Istrati (1850—1918) la Bucureşti. Amîndoi au fost aleşi ca Preşedinţi ai Academiei Române (Poni în 1901—1904 şi 1916—1920, Istrati în 1913—1916) şi au impulsionat explorarea bogăţiilor ţării, precum şi dezvoltarea primelor nuclee de cercetare chimică. În domeniul chimiei anorganice se remarcă contribuţia lui N. Costăchescu (1876—1939), succesorul lui P. Poni la catedra de chimie minerală de la Universitatea din Iaşi. Costăchescu a lucrat în domeniul valorificării bogăţiilor naturale, continuînd cercetările iniţiate de P. Poni, şi în domeniul combinaţiilor complexe. R. Cernătescu (1874—1957) a abordat domenii variate ale chimiei analitice şi anorganice cu incursiuni profunde în chimia fizică şi chimia biologică. El studiază combinaţiile complexe prin metode polarografice, elaborează metode de analiză pentru alcaloizi şi vitamine. La Universitatea din Bucureşti, G. G. Longinescu (1869—1939) predă primul curs de chimie anorganică în 1906. El stabileşte o relaţie simplă care permite calculul gradului de asociere şi al maselor moleculare ale lichidelor şi elaborează un număr mare de metode analitice gravimetrice ; joacă un rol important în publicarea de lucrări de popularizare (întemeiază revista Natura împreună cu G. Ţiţeica) şi de manuale universitare. O personalitate de seamă a chimiei româneşti este Gheorghe Spacu (1883—1955) care a fost printre principalii promotori ai chimiei combinaţiilor complexe, studiind atît posibilităţile de sinteză, cît şi de stabilire a constituţiei acestora, utilizînd numeroase metode fizico-chimice de analiză. Un al doilea domeniu de cercetare a fost chimia analitică. În România au fost elaborate un număr mare de metode noi calitative şi cantitative, macro şi microchimice de dozare şi separare a elementelor prin procedee volumetrice, gravimetrice, electrochimice. În domeniul chimiei analitice şi al combinaţiilor complexe o contribuţie importantă au mai avut R. Ripan (1894—1975), profesor la Universitatea din Cluj-Napoca, colaboratoare a prof. G. Spacu, C. Macarovici (1902—1983), profesor la Universitatea din Cluj-Napoca, C. Drăgulescu (1907—1977), profesor la Institutul Politehnic Timişoara. Bazele cercetărilor în domeniul chimiei silicaţilor şi a materialelor refractare au fost făcute la noi în ţară de S. C. Solacolu (1905—1980). În domeniul chimiei organice, C. I. Istrati poate fi considerat drept întemeietorul cercetării ştiinţifice în această ramură a chimiei la noi în ţară. El a adus contribuţii importante în stabilirea nomenclaturii chimiei, a sintezei unor coloranţi fără azot — franceinele — , în studiul produşilor naturali — a izolat friedelina din plută. Istrati a dus o susţinută activitate de propăşire a ştiinţei atît în domeniul chimiei cît şi al medicinii. L. Edeleanu (1861—1941) este cunoscut pe plan mondial pentru procedeul de extracţie selectivă a hidrocarburilor cu dioxid de sulf lichid. A. Obregia (1864—1937), profesor de chimie organică la Universitatea din Iaşi din 1892, se remarcă prin lucrările în domeniul compuşilor azoici. În 1912 devine primul profesor de chimie tehnologică făcînd numeroase studii asupra petrolului românesc şi a benzinelor. C. V. Gheorghiu (1894—1956) a lucrat în domeniul izotiocianaţilor şi oximelor şi al substanţelor medicamentoase cu acţiune antituberculoasă. St. Minovici (1867—1935), profesor de chimie organică la Universitatea din Bucureşti şi de chimie analitică la Facultatea de Farmacie a făcut cercetări în domeniul heterociclurilor şi al colesterolului. A înfiinţat laboratorul de Medicină Legală, iar procedeele sale de analiză se utilizează şi în prezent în medicina legală. St. Minovici a fost preşedintele Societăţii de Chimie din România pe care a înfiinţat-o în 1919. A organizat la Bucureşti a IV-a Conferinţă a Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC) în 1925. A. Ostrogovich (1870—1953) şi G. Ostrogovici (1902—1984) au lucrat în domeniul compuşilor heterociclici. Au desfăşurat o activitate foarte susţinută pentru organizarea şcolilor de chimie de la Cluj şi Timişoara. D. Rădulescu (1884—1968) a fost unul din pionierii chimiei spiranilor şi a făcut studii de electrochimie. I. Tănăsescu (1892—1959) a lucrat în domeniul chimiei sterolilor, al heterociclurilor şi al proceselor fotochimice în chimia organică. E. Angelescu (1896—1968) a avut contribuţii importante atît în domeniul chimiei organice, cît mai ales al chimiei coloidale (efectul Angelescu). Cel mai strălucit reprezentant al şcolii româneşti de chimie organică a fost C. D. Neniţescu (1902—1970) care a acoperit un domeniu foarte vast al chimiei organice (sinteze de indoli cunoscute ca sinteza Neniţescu, izomeri de valenţă ai anulenelor, cum este hidrocarbura Neniţescu $(CH)_{10}$, cercetări în domeniul ciclobutadienei — lucrări conduse împreună cu colaboratorii săi Ecaterina Ciorănescu-Neniţescu (n.1909), Margareta Avram (1920—1983).

Cercetările în domeniul chimiei macromoleculare erau practic inexistente la noi în ţară pînă în 1948. Industria de polimeri se limita doar la fabricarea unor cantităţi reduse de bachelită, celuloid, galalit sau viscoză în întreprinderi mici, cu caracter manufacturier. În prezent industria de polimeri ocupă o poziţie importantă în contextul industriei chimice, atît ca volum, cît şi ca diversificare. Cercetările în domeniul chimiei macromoleculare s-au dezvoltat exploziv sub conducerea şi îndrumarea academician dr. ing. Elena Ceauşescu care a adus contribuţii de seamă în special în domeniul chimiei şi fizico-chimiei elastomerilor, domeniu de mare importanţă şi actualitate pe plan mondial.

În domeniul chimiei fizice, P. Bogdan (1873—1944) a făcut cercetări de electrochimie şi structură moleculară a lichidelor. I. Murgulescu (n. 1902) a dezvoltat cercetările în diversele domenii ale chimiei fizice — cinetică chimică şi cataliză, chimia sărurilor topite, fenomene de coroziune etc. — punînd bazele şcolii actuale de chimie fizică din ţara noastră. Cercetările de chimie tehnologică au fost iniţiate de P. Poni care a studiat chimia şi tehnologia petrolului românesc. La Facultatea de ştiinţe din Iaşi se ţineau cursuri de tehnologia petrolului de către P. Poni, A. Obregia, I. Simionescu, încă din 1903. În 1906 este înfiinţată catedra de chimie agricolă, primul profesor fiind H. Vasiliu (1880—1954) care a studiat metabolismul substanţelor proteice, valoarea bioenergetică a unor alimente şi furaje, utilizarea microelementelor, probleme de nutriţie a animalelor. În 1927 se creează Institutul Politehnic Gh. Asachi la Iaşi, al cărui rector, C. Nicolescu-Otin (1879—1954) are contribuţii importante în domeniul tăbăcirii şi a materialelor tanante. A. Zaharia (1866—1938), profesor de chimie agricolă în 1900, a studiat cerealele şi procedeele fermentative punînd bazele industriei alimentare la noi în ţară. Lucrările sale au fost continuate de M. Ionescu (1896—1980). N. Dănăilă (1878—1953) este întemeietorul învăţămîntului chimiei tehnologice în cadrul Universităţii din Bucureşti şi a făcut studii importante asupra petrolului şi

cărbunilor din țara noastră. T. Ionescu (n.1898), după cercetări asupra prelucrării resurselor naturale ale subsolului, s-a axat asupra studiului și utilizărilor schimbătorilor de ioni. E. Bratu (n.1904) a creat coala de inginerie chimică în România cu numeroase studii de coroziune, ale proceselor de transfer de masă și de căldură și de epurare a apelor reziduale. N. Cernescu (1904—1967) a făcut studii extinse asupra chimiei solului. A. Popescu (1928—1974) a efectuat studii în domeniul catalizei heterogene cu aplicații la procesele de hidrogenare și dehidrogenare a hidrocarburilor. De o deosebită însemnătate sînt contribuțiile școlii românești de biochimie, căreia i se datorează descoperirea insulinei de către I. Paulescu (1921) urmată de izolarea ei în anul 1922 de către Best și Banting, precum și realizarea metodei de dozare a proteinelor bazată pe reactivul realizat de V. Ciocâlteu devenit ulterior reactivul Folin-Ciocâlteu. De asemenea de un mare prestigiu mondial sînt : rezultatele cercetărilor lui C. Istrati (1860—1918) referitoare la friedelina din plută și la determinarea biochimică, prin componenții lor, a unor numeroase categorii de plante, stabilirea metodelor de analiză chimică aparținînd lui E. Riegler (1854—1929), studiile lui A. Zaharia asupra grîului, determinările efectuate asupra metabolismului compușilor aromatici la animale datorate lui Haralamb Vasiliu (1880—1954) precum și remarcabilele cercetări efectuate de A. Crăifăleanu (1884—1936) referitoare la coloranții sangvini ai moluștelor și păsărilor, asupra biosintezei acidului uric la păsări și mai ales, asupra enzimelor proteolitice. Rezultate de prestigiu mondial în domeniul biochimiei hormonilor au fost înregistrate de școala românească de endocrinologie datorată lui C. I. Parhon. Contribuții importante a adus E. Macovschi (1906—1984) prin cercetările sale și noua sa ipoteză asupra naturii și structurii materiei vii.

În cadrul noului cincinal 1986—1990 și a planului de perspectivă pînă în anul 2000 sarcini de mare importanță revin tuturor specialiștilor — tehnicieni, cercetători, oameni de știință — care activează în domeniul chimiei și sînt chemați să contribuie, în cele mai bune condiții, la dezvoltarea economică și socială a țării.

După cum arăta tovarășa academician dr. ing. Elena Ceaușescu în cuvîntarea la încheierea lucrărilor Congresului Științei și Învățămîntului din 29 noiembrie 1985 : „În chimie, trebuie perfecționate tehnologiile existente și elaborate noi tehnologii care să ducă la creșterea gradului de valorificare a țițeiului, gazului metan și gazelor de sondă, la chimizarea cărbunilor și gudroanelor de cocserie, la obținerea de hidrocarburi chimizabile din biomasă și alte surse nepetroliere. Este necesar, totodată, să fie dezvoltate cercetările pentru realizarea de noi sortimente superioare de materiale plastice, cauciucuri, fire sintetice, medicamente, coloranți, catalizatori și alte produse ale chimiei de sinteză fină. În același timp, cercetarea trebuie să acționeze cu mai multă hotărîre în direcția modernizării și perfecționării tehnologiilor din industria chimică anorganică, a îngrășămintelor și metalurgiei neferoase, în scopul reducerii consumurilor de energie și materii prime, precum și al creșterii gradului de extracție a substanțelor utile".

CHIMIOTERAPICE, grupare farmacoterapeutică care cuprinde totalitatea substanțelor chimice (naturale, sintetice, sau de semisinteză) folosite în combaterea diverselor boli, atît prin reglarea tulburărilor provocate de boală sau prin stimularea mecanismelor de apărare ale organismului, cît și prin acțiunea asupra agentului patogen, distrugîndu-l (acțiune bactericidă, fungicidă, paraziticidă) sau împiedicînd multiplicarea lui (acțiune bacteriostatică, fungistatică). Utilizarea substanțelor chimice în combaterea bolilor la oameni și animale își are originea în secolul al XV-lea, cînd Cumanus (1495) recomandă mercurul împotriva sifilisului iar Paracelsus (1493—1541) folosește pe scară mai largă și alte substanțe chimice în combaterea bolilor (mercur, sulf). În 1820, Pelletier și Caventou, introduc chinina în tratamentul paludismului. Denumirea de c. (1906) a fost dată de Errlich (1854—1915), pentru a defini substanțele chimice folosite în tratamentul bolilor infecțioase, parazitare. Ulterior, noțiunea se extinde, ajungînd să cuprindă medicamentele antivirale și anticanceroase, precum și substanțe chimice folosite în combaterea bolilor. Începînd cu propunerea lui Ehrlich (1904) de a utiliza roșu de tripan în tratamentul tripanozomiazelor și arsfenaminele (Salvarson, Neosalvarsan) în tratamentul sifilisului, chimioterapia se dezvoltă necontenit. Rînd pe rînd sînt propuse emetina (alcaloidul din *Uragoga ipecacuana*) de către Rogers în 1912 în tratamentul amebiazei, bismutul (1922) de către C. Levaditi (1874—1945) în tratamentul sifilisului, pamachina, mepacrina, clorochina (de către Ruehl — 1926, respectiv Kikuth — 1932, 1934) în tratamentul paludismului. O epocă nouă apare odată cu descoperirea sulfamidelor (Domagk 1932) și a penicilinelor (Fleming, 1929, Florey și Chain 1941). În continuare chimioterapia capătă o dezvoltare din ce în ce mai mare, ajungînd să cuprindă aproape totalitatea medicamentelor, cu excepția extractelor vegetale și animale.

CHIMIZARE, reacții și procese fizico-chimice prin care materii prime — utilizate convențional pentru alte scopuri, uzual drept combustibili — sînt convertite în produse chimice. Se supun **c.** țițeiul, gazele naturale, cărbunii și produsele biochimice (stuf, lemn, paie, biomase). Primele produse de **c.** s-au obținut din lemn și din cărbuni încă în secolul trecut. După 1920 s-a sintetizat industrial alcoolul izopropilic în propena obținută din gazele de cracare termică. Mai ales după 1960 procesele de **c.** au înregistrat un ritm deosebit de dezvoltare. În prezent, practic, toate produsele organice de sinteză pot fi obținute prin **c.** și peste 85% din producția acestor derivați se realizează industrial prin **c.** țițeiului și a gazelor naturale ; urmează ca materii prime, în ordine descrescîndă, cărbunii și lemnul. În țara noastră cca 20% din producția de gaze naturale și cca 15% din derivatele țițeiului se supun **c.** pentru a obține produse petrochimice (v. *Petrochimie*), față de 7% la scară mondială. Realizarea tuturor proceselor de **c.** se poate încadra într-un model care cuprinde următoarele etape : obținerea materiei prime de bază (de exemplu, a benzinei din țiței, a gazului de sinteză din cărbuni sau din gaze naturale) ; conversia materiei prime de bază în produsul primar (de exemplu, piroliză la etenă, reformare catalitică la benzen) ; transformarea produsului primar printr-o succesiune de reacții și procese (de exemplu, hidrogenare, dehidrogenare, oxidare, hidroformilare, izomerizare, clorurare, esterificare, polimerizare etc.) în produși finiți ; prelucrarea acestora în produși de larg consum.

C. *țițeiului* urmărește obținerea olefinelor C_2—C_4, prin piroliză, și a hidrocarburilor aromatice C_6—C_8, prin reformare catalitică, compuși ce stau la baza proceselor industriei de sinteză organică. Ponderea dominantă în aceste procese revine polimerizării și policondensării, care conduc la producția de elastomeri (cauciucul sintetic), de plastomeri termostabili (fibrele sintetice) și termorigizi (fenoplastele), în proporție aproximativă (S.U.A. 1982) de 70% materiale plastice și rășini, 20% fibre sintetice și 10% cauciuc sintetic (v. *Chimizarea țițeiului*).

C. *gazelor naturale* conduce la obținerea derivaților halogenați ai metanului, la acetilenă, negru de fum, proteine etc. ; la etenă și propenă prin piroliza etanului și a propanului. Din gazul de sinteză ($CO + H_2$) se obține formaldehida, alcoolul metilic și hidrogenul necesar proceselor de hidrogenare și sintezei amoniacului. Mari posibilități par a se deschide sintezelor industriale prin intermediul gazului de sinteză, avînd olefinele C_2—C_4 și aromaticele C_6—C_8 ca produși primari (v. *Chimizarea gazelor naturale*).

C. *cărbunelui* a creat marea industrie a chimiei organice în prima jumătate a secolului XX prin recuperarea produselor

gazoase (hidrogen, metan, olefine, amoniac etc.) şi lichide (hidrocarburi aromatice C_6—C_8), rezultate în procesul de cocsificare şi de gazificare ($C + H_2O$) a cărbunilor. Conversia cărbunelui în gazul de sinteză a deschis posibilitatea obţinerii hidrogenului pentru sinteza amoniacului (1915), sintezei aldehidei formice şi a metanolului şi lichefierii cărbunelui la benzină prin hidrogenare (Bergius, 1940—1944) şi prin sinteză (Fischer-Tropsch, 1940—1944). Pentru a putea substitui competitiv petrolul, ca sursă de materii prime a industriei chimice, s-au intensificat lucrările de cercetare şi dezvoltare în mai multe direcţii: lichefierea cărbunilor prin hidrogenare directă (Bergius-Pier) sau prin solvenţi donori de hidrogen (Exxon), prin procedeul Fischer-Tropsch şi prin reacţii plecînd de la gazul de sinteză şi de la metanol. S-au obţinut compuşi oxigenaţi şi un ţiţei sintetic cu proprietăţi şi potenţial de c. analoage ţiţeiului natural. În prezent nu există în funcţiune decît o instalaţie tip Fischer-Tropsch cu o capacitate de 5,0 mil. t/an ţiţei sintetic dată în exploatare în Africa de Sud în 1982—1984. În fig. 1 sînt schematizate relaţiile între c. ţiţeiului, gazelor naturale şi cărbunilor. În mod analog cărbunilor se pot trata şisturile şi nisipurile bituminoase în vederea obţinerii unui petrol sintetic şi c. (v. *Chimizarea cărbunilor*).

C. *produselor biochimice.* Componenţii lemnului (celuloză 45—55%, lignină 20—33%, hemiceluloză 7—20%, săruri etc.) şi produsele distilării lemnului au fost utilizate încă din secolul trecut pentru obţinerea unui număr mare de derivaţi chimici (alcool metilic, alcool etilic, acid acetic etc.). În proporţie mai redusă s-au supus c. lipidele şi proteinele. Hidraţii de carbon, componenţii esenţiali ai întregii lumi vegetale şi animale, se generează prin acţiunea energiei solare asupra CO_2 şi H_2O din atmosferă, conform schemei:

$$6n\,CO_2 + 5n\,H_2O \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + 6nO_2.$$

Pe baza realizărilor de laborator, la scară pilot şi industrial se poate întrevedea posibilitatea de a putea substitui complet petrolul şi gazele naturale, ca surse de materii prime chimice, prin cărbuni şi mase biochimice. Opţiunea pentru materii prime va fi determinată de disponibilităţi şi, în final, de costul produselor finite. Ca factori importanţi contribuie ciclul de refacere a rezervelor de materii prime şi randamentul energetic al conversiilor. Reactivitatea genezei geologice a combustibililor fosili — petrol, gaze naturale şi cărbuni — , exprimată în kmoli formaţi/m^3h, este de 10^{-9}—10^{-10}, deci un ciclu de cca 1 mil. ani faţă de reactivităţi de 0,01—0,10 ale proceselor enzimatice, 1—10 ale produselor catalitice industriale şi 100—1000 ale celor mai rapide, cu catalizatori zeolitici. Randamentele energetice orientative ale proceselor de producţie a materiei prime pentru c. din ţiţei este de 95%, din petrol sintetic obţinut din cărbuni, 50—60%, iar din plante, sub 1%. Metanolul se obţine din cărbuni (cu randamente energetice orientative de 40—50%), din biomase, deşeuri (30—40%) şi din plante (0,5%) (v. *Chimizarea lemnului*).

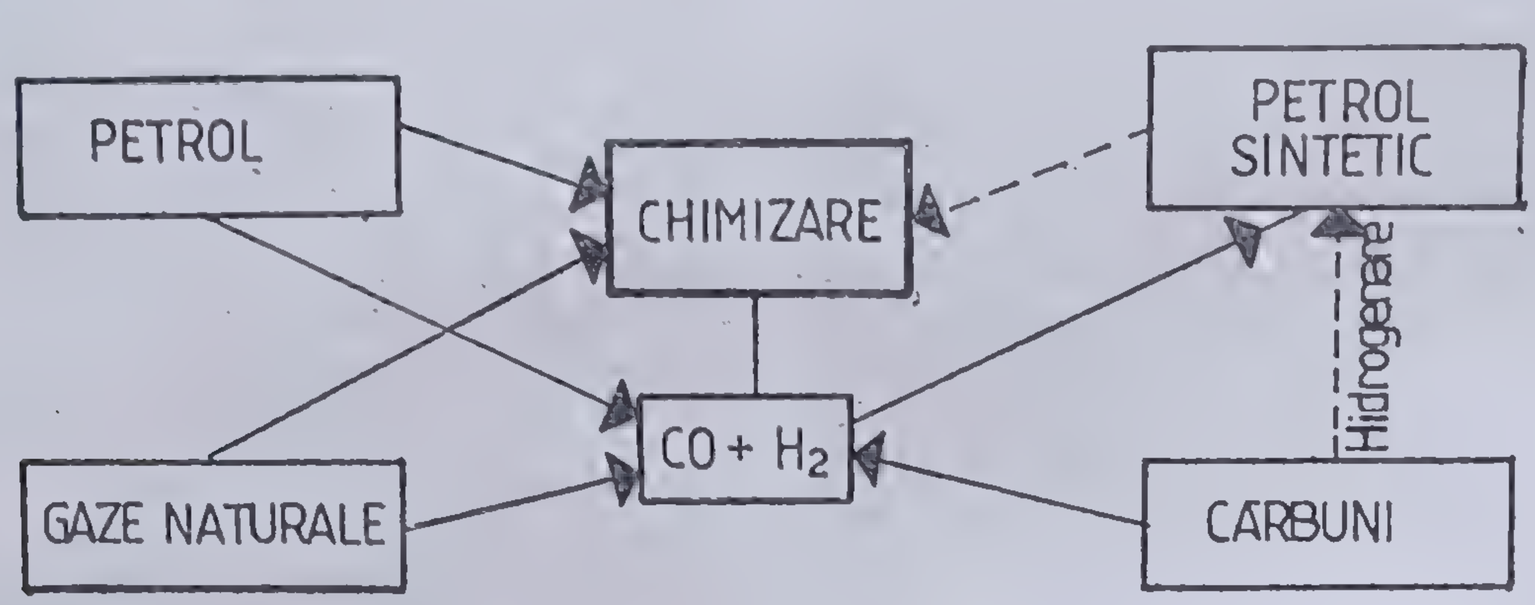


Fig. 1.

Bibl.: * * * *Alternate Portable Fuels for Int. Comb. Eng.*, SAE Tech. Paper Series, febr.-mart. Congr. 1979; Weiss, P. B., *Chemtech*, 1982; Suciu, G. C. (coord.), *Progrese în prelucrarea hidrocarburilor*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.

CHIMIZAREA CĂRBUNILOR, ansamblul tehnologiilor care permit obţinerea unor substanţe chimice din cărbune. C.c. permite folosirea acestuia ca materie primă de bază pentru industria chimică. În vederea chimizării, cărbunii naturali sînt supuşi operaţiilor de cocsificare (v. *Cocsificarea cărbunilor*), gazificare, hidrogenare, extracţie cu solvenţi organici, extracţie cu hidroxizi alcalini sau piroliză. Aplicarea procedeelor de c.c. în vederea obţinerii petrolului sintetic, în timpul celui de al doilea război mondial, a fost abandonată ulterior datorită dezvoltării tehnologiilor relativ ieftine care folosesc drept materie primă ţiţeiul. Revenirea la carbochimie este legată de declanşarea crizei petrolului, fapt ce a generat creşterea preţului produselor petroliere. Tehnologiile de avangardă ale viitorului se bazează pe realizările carbochimiei şi petrochimiei integrate. Fabricarea hidrocarburilor şi a altor produse organice de sinteză din cărbuni prin gazificare şi hidrogenare au la bază procedeele clasice de c.c., chimizarea gudroanelor, modernizate şi perfecţionate. În fig. 1 sînt prezentate direcţiile de c.c. Principalele

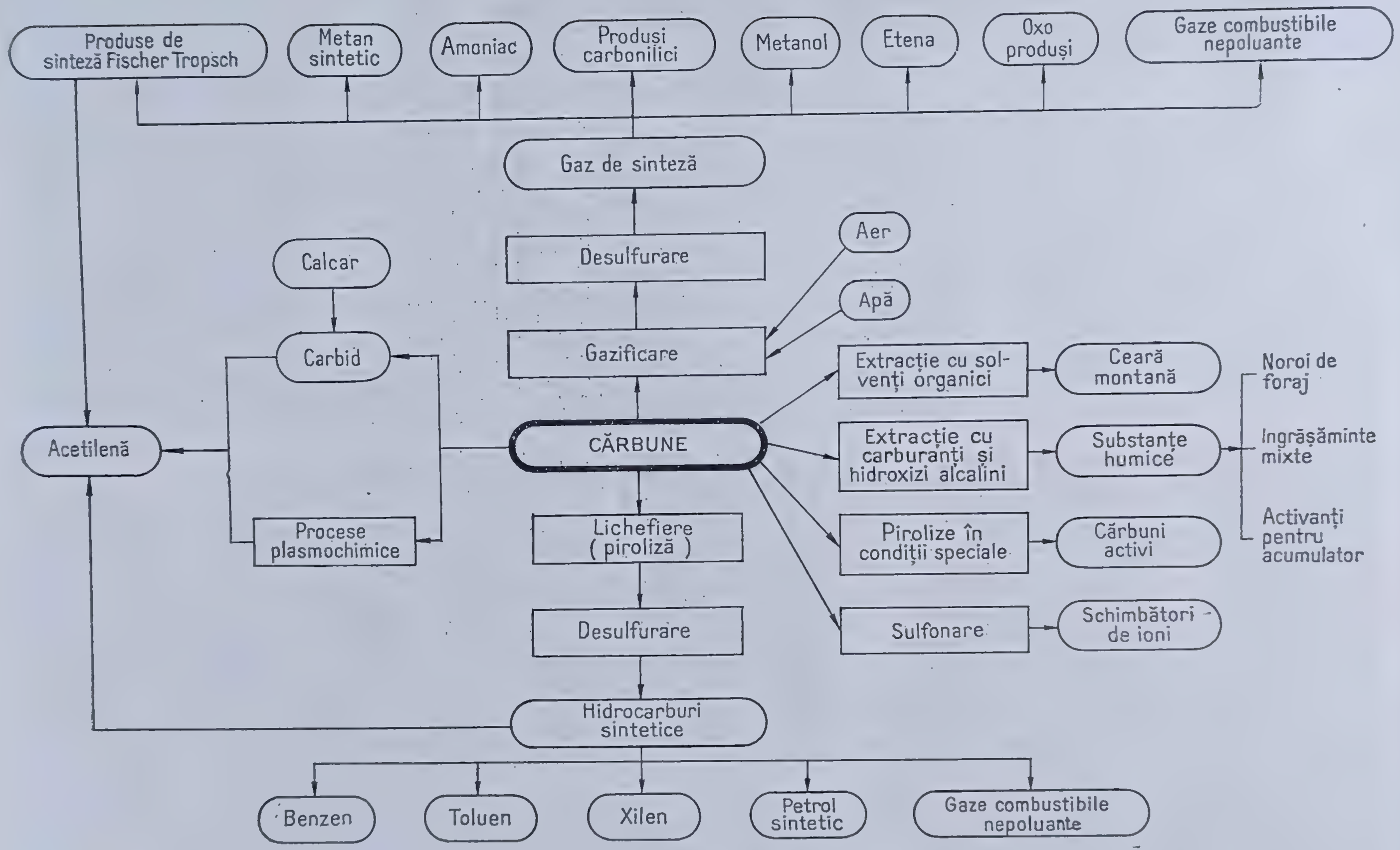


Fig. 1. Schema chimizării cărbunelui.

procedee utilizate sînt gazificarea, lichefierea, procedeele de obținere a acetilenei, piroliza și extracția. Gazificarea conduce la un gaz format, în principal, din oxid de carbon și hidrogen, și, în secundar, din dioxid de carbon, metan și hidrogen sulfurat, care se poate utiliza în scopuri energetice drept combustibil nepoluant, ca materie primă pentru industria chimică, drept agent reducător în metalurgie și pentru uz casnic (încălzirea locuințelor și prepararea apei calde). Gazul de sinteză rezultat din gazificarea cărbunilor asigură fabricarea principalelor produse cap de serie în industria chimică : metanol și derivați, amoniac și derivați, produse de carbonilare, acizi carboxilici, etenă și derivați (oxid de etenă, polietenă, polimeri vinilici) etc. Lichefierea cărbunilor prin piroliză sau hidropiroliză se realizează în mai multe variante tehnologice și conduce la obținerea petrolului sintetic, a gazelor de substituție și a unor hidrocarburi aromatice cap de serie pentru tehnologia chimică modernă : benzenul, toluenul, xilenul ș.a. Obținerea acetilenei din cărbuni se poate realiza fie prin metoda plasmochimică, fie din carbid. Acetilena reprezintă materia primă pentru obținerea unei întregi serii de produși chimici : acetaldehidă, acrilonitril, izopren, cloropren, acetat de vinil, clorură de vinil, vinil esteri, vinil eteri etc. Extracția cu solvenți organici permite obținerea cerii montane, produs utilizat în industria ușoară, iar extracția substanțelor humice cu hidroxizi și carbonați alcalini furnizează materii prime utile pentru obținerea îngrășămintelor mixte, a noroaielor de foraj și a activanților pentru acumulatori. Piroliza cărbunilor reprezintă o direcție importantă de **c.c.** (v. *Cocsificarea cărbunelui*). Gazificarea și lichefierea cărbunilor suscită cel mai mare interes. În prezent, în lume sînt în fază de proiect mari uzine de gaz, care vor înlocui gazul metan și păcura cu produse de substituție provenite din **c.c.** ; în același timp acestea vor asigura materia primă pentru industria chimică de sinteză (amoniac, metanol, etenă, benzen și omologi). Concomitent cu dezvoltarea și aplicarea industrială a procedeelor de gazificare și lichefiere moderne, s-a luat în studiu redeschiderea uzinelor de producere a benzinelor sintetice și a gazului metan din cărbune, care au funcționat în perioada celui de al doilea război mondial. În Africa de Sud societatea Sasol produce deja o gamă largă de substanțe chimice (metanol, etenă, amoniac, butadienă, benzen, toluen, xilen, carburanți) prin **c.c.** Simultan cu dezvoltarea procedeelor de gazificare la suprafață a cărbunelui, s-au reluat cercetările privind gazificarea subterană a straturilor subțiri, care nu pot fi exploatate prin metode convenționale, și a cărbunelui din locurile de muncă abandonate. În țara noastră, problema **c.c.** a fost reluată în 1973 cînd CSNT a inițiat un program complex de cercetări privind surse noi de energie, în cadrul căruia au fost incluse gazificarea la suprafață și în subteran și lichefierea combustibililor solizi.

Gazificarea cărbunelui. Este procesul de conversie a cărbunelui la temperatură ridicată, cu ajutorul unui agent de gazificare, în cursul căruia are loc transformarea părții organice și a unei părți a componentelor minerale ale cărbunelui într-un gaz compus, în principal, din hidrogen și oxid de carbon, și în secundar, din metan, dioxid de carbon, vapori de apă, gaze inerte și compuși cu sulf, astfel încît în cenușă rămîn doar componentele anorganice foarte stabile. Ca agenți de gazificare se pot folosi aburul, oxigenul (aerul) și hidrogenul (gazificarea hidrogenantă). Reacțiile care se produc la gazificarea cărbunelui și efectele lor termice sînt următoarele :

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H = + 118 \text{ kJ/mol}$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = - 43 \text{ kJ/mol}$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \qquad \Delta H = - 206 \text{ kJ/mol}$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = - 400 \text{ kJ/mol}$$

$$C + 1/2\,O_2 \rightarrow CO \qquad \Delta H = - 123 \text{ kJ/mol}$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \qquad \Delta H = + 163 \text{ kJ/mol}$$

$$CO + 1/2\,O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = - 286 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow (H_2O)_{abur} \qquad \Delta H = - 242 \text{ kJ/mol}$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad \Delta H = - 292 \text{ kJ/mol}$$

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4 \qquad \Delta H = - 75 \text{ kJ/mol}$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = - 806 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2S + 3/2\,O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O \qquad \Delta H = - 518 \text{ kJ/mol}$$

Cu toate că majoritatea reacțiilor sînt exoterme, procesul în ansamblu este endoterm, datorită faptului că ponderea principală o deține prima reacție. În cadrul procedeelor convenționale de gazificare, căldura necesară procesului se obține prin arderea unei părți din cărbune. Conform principiilor termodinamicii chimice, cantitatea de produși obținuți depinde de temperatură și de presiunea de lucru. Peste 900°C, la o presiune de 1 bar, se obține un gaz compus exclusiv din CO și H_2, în timp ce pentru aceeași valoare a temperaturii, dar la o presiune de 20 bar, în gazul produs se găsesc cca 10% vapori de apă nedescompuși și cîteva procente de CH_4 și CO_2. Ca în orice reacție heterogenă gaz-solid, cinetica gazificării cu abur a cărbunilor este determinată de trei procese de bază, și anume : difuzia agentului de gazificare și a produșilor prin pelicula de gaze înconjurătoare, difuzia componentelor gazoase prin pori și reacția chimică a agentului de gazificare cu cărbunele. La temperaturi sub 1 000°C procesul de ansamblu este determinat de viteza reacției chimice. Odată cu mărirea temperaturii crește rolul difuziei prin pori și al difuziei prin pelicula marginală. Viteza reacției chimice a carbonului cu vaporii de apă (viteză care este determinantă pentru desfășurarea procesului, în cazul majorității procedeelor de gazificare) este relativ constantă pentru diferitele tipuri de huile, fiind mult mai ridicată în cazul cărbunilor bruni, în primul rînd datorită efectului catalitic al componentelor cenușii ale acestora. În domeniul presiunilor de peste 2—5 bar, viteza de reacție depinde de presiunea vaporilor de apă. Prin urmare, în elaborarea unei tehnologii de gazificare trebuie avute în vedere, atît crearea unor condiții optime de desfășurare a procesului, cît și posibilitățile de rezolvare a problemelor tehnice ce apar în construcția gazogenului. Contactul dintre gaz și substanța solidă se poate produce în strat fix, strat fluidizat sau sub formă de cărbune praf în suspensie de gaz. Introducerea de căldură în proces se poate face autoterm, prin arderea în gazogen a unei cantități de cărbune în prezența aerului și/sau oxigenului insuflat împreună cu agentul de gazificare. Dezavantajele majore impuse de un astfel de proces pot fi evitate prin funcționarea gazogenului în regim aloterm, adică furnizîndu-i-se căldură din exterior. Cu toate că acest mod de a conduce procesul este posibil și avantajos în principiu, traducerea lui în practică, prin construirea unor instalații în care se realizează arderea unei părți din cărbune sau din gazul produs, pentru ca gazele de ardere supraîncălzite introduse în gazogen să furnizeze căldura necesară procesului, s-a dovedit neavantajoasă. Ca atare, în tehnică s-au impus pînă în prezent procedeele de gazificare autoterme, în care se utilizează ca agent de gazificare abur-

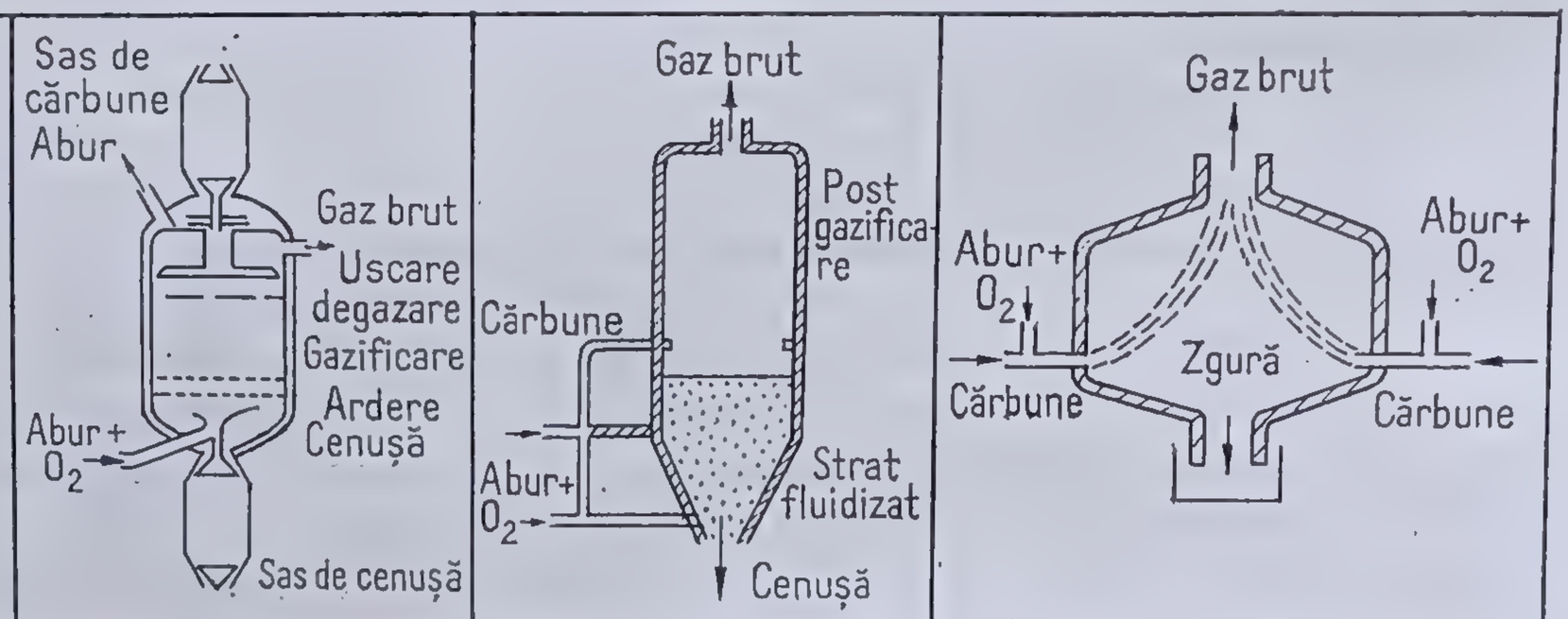
oxigen sau abur-aer. Totodată, sînt în curs de efectuare cercetări pe instalaţii semitehnice sau pilot, care vizează cuplarea procesului de gazificare cu căldura furnizată de reactorii nucleari de înaltă temperatură. Stabilirea condiţiilor tehnologice pentru procesul de gazificare se face ţinînd seama de utilizarea ulterioară a gazului produs. Gazul de gazogen poate avea următoarele destinaţii: gaz combustibil, gaz de sinteză, gaz reducător. *Gazul combustibil* se clasifică în: gaz combustibil cu putere scăzută (800—1 600 kcal/m³N), obţinut în gazogene la presiune scăzută, folosind ca agent de gazificare amestecul abur-aer (transportul său este neeconomic şi, ca atare, se impune utilizarea într-un focar amplasat lîngă gazogen); gaz combustibil cu putere calorică medie (2 200—4 000 kcal/m³N), care conţine cantităţi mici de azot (se poate utiliza ca gaz combustibil nepoluant pentru centralele termoelectrice, gaz reducător în industria metalurgică, gaz de sinteză, după prelucrarea ulterioară pentru reducerea conţinutului de dioxid de carbon); gaz combustibil cu putere calorică ridicată (6 000 kcal/m³N), bogat în metan (gazul natural sintetic), folosit pentru substituţia metanului (SNG). *Gazul de sinteză* se caracterizează prin putere calorică medie, conţinut redus de dioxid de carbon, conţinut ridicat de oxid de carbon şi hidrogen, absenţa compuşilor cu sulf; se utilizează pentru sinteza metanolului, oxosinteze, sinteza amoniacului, sinteze Fischer-Tropsch (după o metanizare prealabilă). *Gazul reducător* este caracterizat de un conţinut ridicat de oxid de carbon şi hidrogen şi de absenţa gudroanelor; se foloseşte direct la temperatura de ieşire din gazogen (800°C) pentru reducerea minereurilor de fier, substituind parţial sau total cocsul.

Procedee de gazificare

Procedeul Lurgi este caracterizat printr-un generator cu pat fix sub presiune, la care cărbunele şi agentul de gazificare se introduc în contracurent. În acest fel se creează un profil de temperaturi care corespunde zonelor de uscare, degazare, gazificare şi ardere a cărbunelui. Procedeul necesită atît absenţa granulaţiei fine a cărbunelui, cît şi o capacitate redusă de aglutinare a acestuia. Gazul brut obţinut are o concentraţie destul de ridicată de hidrogen şi metan. *Procedeul Winkler*, realizat de firma Davy Powergas Köln este caracterizat de funcţionarea în strat fluidizat la presiune atmosferică. Este admisibilă granulaţia fină, gazificîndu-se cărbuni cu proprietăţi moderate de aglutinare. Gazul brut obţinut are o concentraţie destul de ridicată de hidrogen şi oxid de carbon, dar prezintă un conţinut redus de metan. *Procedeul Koppers-Totzek*, pus la punct de firma Krupp-Koppers, se caracterizează prin gazificarea cărbunelui praf antrenat de agentul de gazificare la presiune atmosferică, într-un timp foarte scurt. Temperatura foarte ridicată din reactor se realizează prin insuflarea unor cantităţi relativ mari de oxigen, fapt ce creează posibilitatea obţinerii unui grad ridicat de conversie a cărbunelui. Se poate folosi orice tip de combustibil, fiind însă necesară o mărunţire fină, pentru ca dimensiunea particulelor să fie sub 0,1 mm. Datorită temperaturii ridicate la care se realizează procesul, gazul brut conţine o cantitate foarte redusă de metan. În anul 1979 erau în funcţiune trei instalaţii de 24 generatoare tip Lurgi. Cea mai mare, instalaţia de la Sasol (Africa de Sud), formată din 17 gazogene, producea 400 000 m³N/oră gaz de sinteză, care apoi se transforma în benzină, gaz de oraş, amoniac şi alte produse chimice. Instalaţia se extinde în prezent cu o a doua etapă, care este formată din 39 gazogene. Pe baza procedeului Winkler lucrează în Occident trei instalaţii cu 6 gazogene, iar conform procedeului Koppers-Totzek sînt în funcţiune 12 instalaţii care cuprind 29 gazogene. Gazul produs se foloseşte, în special, pentru sinteza amoniacului, obţinîndu-se, totodată, şi metanol ca produs secundar.

Pentru dezvoltarea procedeelor de gazificare a cărbunelui se lucrează deosebit de intens, alocîndu-se anual fonduri însemnate, în special în ţările care dispun de rezerve mari de combustibili solizi. Procedeul Winkler de înaltă temperatură, iniţiat de firma Rheinische Braunkohlenwerke A. G., aplicabil îndeosebi cărbunilor bruni, are drept scop creşterea valorilor temperaturii şi presiunii de lucru în raport cu procedeul Winkler convenţional, concomitent cu mărirea ratei de conversie a cărbunelui la 95% prin introducerea prafului de cărbune antrenat de gazul produs în generator. În 1978 a fost pusă în funcţiune o instalaţie experimentală de 1 t/h, care lucrează la 10 bar şi 1 100°C. Ea poate produce 1 500 m³N/oră. Exceptînd procedeul Winkler de înaltă temperatură, celelalte procedee vizează în special gazificarea huilelor. Procedeele Shell-Koppers, Texaco şi Saarberg-Otto comportă procese la temperaturi ridicate. Gazele obţinute conţin, mai ales, hidrogen şi oxid de carbon şi nu sînt impurificate cu gudron şi alte produse secundare, fiind utilizate în special în sinteze chimice. Proiectele de dezvoltare a procedeului Shell-Koppers vizează cuplarea în viitor a procesului de gazificare cu cel de producere a energiei electrice, prin utilizarea gazului pentru antrenarea unei turbine de gaz. Proiectul de „gazificare a cărbunelui cu balast" are ca scop obţinerea unui gaz fără gudron prin recircularea gazului primar în stratul de combustibil din gazogen, gaz ce urmează a fi utilizat în special în siderurgie, pentru reducerea minereurilor de fier. Proiectele de gazificare a cărbunilor concepute în S.U.A. (1960) au ca scop producerea gazului natural de sinteză. Dintre acestea, cele mai importante, aflate în 1978 la nivel de instalaţie pilot de 1—5 t/h, cu perioade de funcţionare de probă de ordinul sutelor sau miilor de ore sînt: Synthane, Coalcon, CO_2-acceptor, Bygas, Hygas şi Cogas. Conform procedeului Synthane (S.U.A.) se realizează mai întîi un gaz de sinteză prin gazificarea autotermă cu abur a cărbunelui în strat fluidizat la 40—70 bar şi 1 300 K, gaz care apoi este transformat catalitic în metan. Procedeul Coalcon — studiat de Union Carbide-Chemico — prevede obţinerea unui gaz de sinteză prin gazificarea alotermă a cărbunelui, în strat fluidizat la temperatura de 1250 K, care este convertit catalitic în metan. Conform procedeului CO_2-acceptor—pus la punct de firma Conoco — gazul de sinteză, care se transformă apoi în metan, este obţinut prin gazificarea cărbunelui cu abur în strat fluidizat la 10 bar şi 1600 K, cu absorbţie exotermă CO_2. Procedeele Bygas — dezvoltat de Bituminous Coal Research — şi Hygas — cercetat de Institute of Gas Technology — aplică o cale nouă de obţinere a gazului natural de sinteză în condiţii energetice mai favorabile, prin hidrogazificarea cărbunelui praf urmată de gazificarea cu abur a cocsului rezidual; conform procedeului Bygas, gazificarea prafului de cărbune se face la 1100 K, iar cea a cocsului rezidual la o presiune de 70 bar şi 1600 K. În procedeul Cogas — elaborat de firma cu acelaşi nume — se realizează hidrogazificarea cărbunelui în mai multe trepte, pentru ca, pe lîngă metan, să se obţină şi produse de piroliză lichide; cocsul rezidual este gazificat cu abur aloterm la 5 bar şi 1130 K. Hidrogenul necesar procesului se obţine în cazul ultimelor trei procedee citate prin gazificarea cu vapori de apă a cocsului rezidual. În cadrul procedeelor convenţionale de gazificare, 30—40% din energia chimică a combustibilului se consumă prin ardere, pentru a produce căldura necesară gazificării. Procedeele moderne, aflate în prezent în fază experimentală, urmăresc, printre altele, eliminarea acestui consum suplimentar de combustibil fosil, prin cuplarea gazogenului cu reactoarele nucleare de înaltă temperatură. Furnizarea căldurii necesare gazificării sub formă de căldură sensibilă a heliului fierbinte, provenit de la reactoarele nucleare de înaltă temperatură, oferă următoarele avantaje: o mai bună utilizare a cărbunelui, avînd ca efect prelungirea timpului de conservare a rezervelor de combustibili fosili; îmbunătăţirea randamentului de conversie a cărbunelui şi de folosire a energiei nucleare (în timp ce pînă acum energia nucleară se folosea cu un randament redus, numai pentru producerea energiei electrice, în acest mod se creează posibilitatea obţinerii unui randament de 60% pe întreaga instalaţie); reducerea agenţilor poluanţi specifici arderii cărbunelui; îmbunătă-

ţirea randamentului economic al proceselor de gazificare a cărbunelui, deoarece în cadrul unei instalaţii mari se poate obţine căldură în condiţii mai avantajoase de la un reactor de 3 000 MW decît din cărbune; de asemenea, prin utilizarea căldurii de origine nucleară se obţine o cantitate mai mare de metan din aceeaşi cantitate de cărbune, decît prin folosirea căldurii provenite prin arderea combustibililor fosili. Cuplarea reactorului de înaltă temperatură cu instalaţia de gazificare reprezintă scopul proiectului de dezvoltare „Instalaţie prototip pentru căldura rezultată din procese nucleare", pentru a cărei realizare sînt cuplate eforturile de cercetare-dezvoltare ale mai multor firme. În cadrul acestui proiect se urmăreşte producerea gazului natural de sinteză prin combinarea gazificării cu abur cu hidrogazificarea cărbunelui, conceptul de referinţă caracterizîndu-se prin următoarele valori: reactor de înaltă temperatură, 3 000 MW; consum de cărbune 770 t/h = 5,4 mil t/an; producţie gaz de sinteză 550 × × 10^3 m^3N/h = 3,8× 10^9 m^3N/an; putere electrică 297 MW.



Schema				
Denumirea procedeului		Lurgi	Winkler	Koppers-Totek
Tipul reactorului		Pat fix	Strat fluidizat	Cărbune praf antrenat
Temperatura, °C		1000/700 (profil)	cca 1000	peste 1300
Presiunea, bar		35	1	1
Tipul cărbunelui		-Cărbune brun cu proprietăți de aglutinare mijlocie -Huilă -Ambele fără granulație măruntă	-Cărbune brun cu proprietăți de aglutinare mijlocie -Huilă -Ambele granulație fină	Toți combustibili solizi Granulație fină
Gaz brut (la funcționarea cu O_2 pur)	H_2	37/39	35/46	31
	CO	20/23	30/40	58
	CO_2 %vol	27/30	13/25	10
	CH_4	10/12	1/2	0,1
Debit cărbune t/h		20	40	12
Gaz brut m^3 N/h		35000/50000	pînă la 60000	20000

Fig. 2. Procedee de gazificare în stadiu comercial.

Se scontează că instalația prototip va putea fi pusă în funcțiune în 1990. Gazul obținut prin gazificarea cărbunilor se poate folosi în scopuri energetice, drept materie primă pentru industria chimică, în industria siderurgică și pentru uz casnic. Procedeele de gazificare pot fi combinate cu centralele termoelectrice în două moduri, prezentate schematic în fig. 2. O primă cale este aceea de a produce nepoluant energia electrică. În procesul de gazificare, toate substanțele poluante din cărbune trec în stare gazoasă, stare din care se pot separa după procedee cunoscute. În acest fel se obține din cărbune un gaz combustibil pur, care poate fi utilizat în centralele termoelectrice, fără a genera efecte poluante. Dacă se compară această posibilitate cu alte căi accesibile tehnic, de exemplu, realizarea unor combustibili puțin poluanți (solizi sau lichizi) prin tratarea preliminară a cărbunilor prin tehnici avansate de ardere, atunci gazificarea este o cale foarte eficientă de producere a energiei electrice din cărbuni. Cea de-a doua posibilitate de a combina gazificarea cu centrala electrică (fig. 3) este aceea de a-i atribui acesteia din urmă rolul de furnizor de căldură, abur și energie electrică, folosite drept utilități la instalația de gazogen, care are ca scop producerea gazului, în special a gazului natural de sinteză. Combinarea gazificării cărbunelui cu centralele electrice în vederea producerii nepoluante a energiei se poate realiza în trei moduri. Cea mai simplă este aceea ca centrala să primească gaz din rețeaua alimentată de instalațiile de gazificare. În acest caz, cele două instalații de conversie a energiei funcționează independent. Ca urmare nu se impun condiții speciale proceselor de gazificare pentru a ține seama de funcționarea centralelor electrice. O a doua posibilitate este aceea a unui cuplaj mai strîns între centrala electrică și instalația de gazificare, care se realizează atunci cînd două instalații funcționează interconectat, în sensul că instalația de gazificare alimentează direct cazanele de abur ale centralei electrice. Gazul brut produs, răcit, purificat și, eventual, chiar depozitat intermediar, nu trebuie adaptat rețelei generale, compoziția sa putînd varia în limite largi, asigurîndu-se doar valorile necesare ale puterii calorice. De aceea, într-un asemenea procedeu se poate folosi aerul ca purtător de oxigen. Se obține un gaz sărac cu o putere calorică de 1 000—1 500 kcal/m³N, care din motive economice nu poate fi transportat pe distanțe mari sau depozitat în cantități mari. Eficiența economică a procedeului de gazificare crește prin evitarea utilizării oxigenului pur, mai scump. În acest caz, însă, regimul de funcționare al instalației de gazificare trebuie adaptat regimului de funcționare al centralei electrice la diferite sarcini, deci trebuie asigurată o flexibilitate maximă, timpi de pornire și de oprire scurți. Cea de a treia posibilitate de combinare a gazificării cu centrala termoelectrică este aceea a folosirii gazului produs pentru antrenarea unei turbine de gaz. Pentru a asigura fiabilitatea funcționării turbinei de gaz este necesară desprăfuirea avansată și eliminarea practic totală a noxelor din gazul brut fierbinte. Pentru gazificarea cărbunelui integrată în centrala cu ciclu mixt gaz-abur, alegerea procedeului de gazificare este condiționată de o serie de cerințe: flexibilitate în timp, cantități reduse de produse secundare, absența

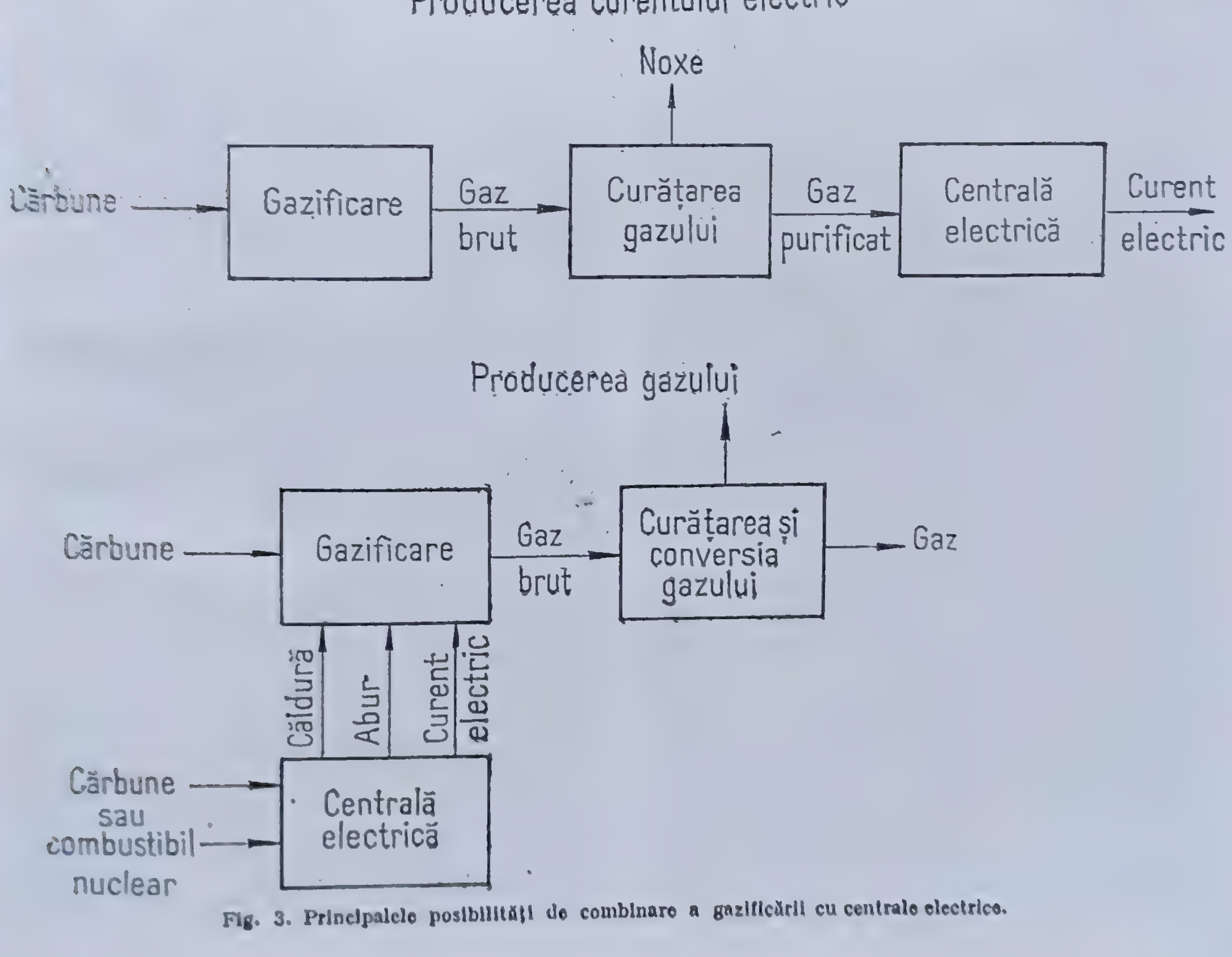


Fig. 3. Principalele posibilități de combinare a gazificării cu centrale electrice.

prafului, posibilităţi de desulfurare, posibilitatea utilizării aerului, lucru sub presiune ş.a. Gazogenul Lurgi lucrează la presiune ridicată, ceea ce favorizează din punct de vedere termodinamic funcţionarea cu o turbină de gaz. Pe lîngă aceasta, fiind în contracurent permite o bună utilizare a căldurii, iar conţinutul relativ ridicat de metan primar al gazului îi asigură o putere calorică corespunzătoare. În zona de degazare, praful este reţinut de gudron. Stratul fix este format dintr-o cantitate relativ mare de cărbune, ceea ce împiedică pornirea şi oprirea rapidă. Pe de altă parte, cărbunele cu granulaţie fină trebuie separat şi, eventual, brichetat pentru gazificare. Alte dezavantaje sînt acelea că implică un consum mare de abur şi că în gazul brut există gudron şi ulei, a căror utilizare în cadrul centralei este diferită. Procedeul Winkler se remarcă prin aceea că se poate utiliza şi cărbunele cu granulaţie fină. Gazul obţinut nu mai conţine gudron şi fenoli, dar nu mai are nici metan. Ca şi la procedeul Lurgi, consumul de cărbune este relativ ridicat, fiind antrenat mult praf datorită aerodinamicii procesului. Gradul de gazificare este de cca 90 %. Procedeul Koppers-Totzek este avantajos prin aceea că poate fi aplicat pentru orice tip de combustibil, se produce descompunerea completă a aburului şi nu rezultă produse secundare, dar nici metan. Cantitatea mică de cărbune introdus în gazogen permite o pornire şi o oprire rapidă a instalaţiei. Procedeul comportă şi o serie de dezavantaje : consum mare de cărbune, necesitatea preîncălzirii aerului şi oxigenului la temperaturi ridicate şi cantitatea mare de praf antrenat. Prin urmare, din punct de vedere al utilizării gazului de gazogen în scopuri energetice, toate procedeele clasice de gazificare prezintă atît avantaje, cît şi dezavantaje. Pentru utilizarea chimică a gazului de gazogen este necesar ca acesta să aibă o compoziţie chimică convenabilă unor procese ulterioare de sinteză. De obicei, pentru rentabilitatea procesului de ansamblu, gazul se foloseşte la mai multe procese de sinteză integrate în acelaşi complex carbochimic. Un exemplu tipic în acest sens îl constituie o uzină care utilizează gazul de gazogen pentru producerea metanolului, acetonei, metiletilcetonei, fenolilor, crezolilor, sulfatului de amoniu şi a altor compuşi chimici, alături de hidrocarburi sintetice : gazolină, motorină, păcură şi uleiuri (v. *Sinteza Fischer-Tropsch, Amoniac*). O altă posibilitate de utilizare a gazului de gazogen este folosirea acestuia ca agent reducător al minereurilor de fier în furnalul înalt după o schemă integrată sau simplă. Prin aceasta devine posibilă folosirea cărbunilor necocsificabili (neaglutinanţi sau slab aglutinanţi) la producerea oţelului. Gazul de gazogen cu putere calorică ridicată (7 000—9 000 kcal/m^{3}N) poate fi folosit pentru uz casnic, ca atare sau în amestec cu alte gaze. Condiţia principală în cazul utilizării casnice este aceea de a nu conţine oxid de carbon toxic. Încălzirea locuinţelor şi prepararea apei calde se pot realiza centralizat (centrală de bloc, de cartier etc.) de către personal specializat şi în acest caz nu este necesară atingerea unui grad înalt de puritate a gazului. Dacă însă, gazul de gazogen se foloseşte şi drept combustibil pentru prepararea hranei, trebuie luate toate măsurile de siguranţă pentru prevenirea accidentelor. Introducerea procedeelor de gazificare oferă o serie de avantaje atît tehnice (valorificare completă a cărbunilor, flexibilitate în funcţionare, posibilitatea utilizării oricărui tip de cărbune), cît şi pentru mediul înconjurător (eliminarea compuşilor de sulf, gudronului, uleiurilor şi prafului de cărbune din gaz). În prezent, există programe complexe de cercetare-dezvoltare care urmăresc atît stabilirea posibilităţilor de implementare a gazificării în fluxuri tehnologice complexe, prin care să se realizeze folosirea integrală a tuturor produselor rezultate din proces, cît şi creşterea eficienţei gazificării prin perfecţionarea gazogenelor „din prima generaţie" (Lurgi sub presiune, Koppers-Totzek, Winkler), dezvoltarea procedeelor „din generaţia a doua" (Hygas, Bygas, CO_2-acceptor, Synthane etc.) şi accelerarea cercetărilor pentru realizarea unor gazogene „din generaţia a treia" (gazificarea cu ajutorul energiei nucleare).

Preocupările din ţara noastră pentru realizarea unor procese de gazificare şi construirea unor instalaţii de acest tip au apărut cu peste trei decenii în urmă. Citǎm în acest sens gazogenele din prima generaţie în strat fix, pe lignit românesc, realizate pe baza cercetărilor Institutului de Energetică al Academiei R. S. România şi construite de Uzinele Vulcan. Acestea au alimentat cu gaz de 1 200—1 600 kcal/m^{3}N unele instalaţii industriale. După o stagnare de aproximativ două decenii, datorită tendinţelor de folosire a hidrocarburilor în locul gazului de gazogen, cercetările au fost reluate printr-un program prioritar atît în sensul perfecţionării gazogenelor din generaţia întîia folosite pentru alimentarea cu gaz a unor instalaţii mici, cît şi pentru realizarea unor gazogene din generaţia a doua, în strat fluidizat, adecvate surselor noastre de combustibili solizi, ligniţi cu conţinut ridicat de umiditate şi cenuşă.

Lichefierea cărbunilor. Prin procesele de lichefiere a cărbunilor — reprezentînd o treaptă superioară de dezvoltare a proceselor clasice de piroliză (semicocsificarea şi cocsificarea) — se obţin hidrocarburi aromatice şi produse de substituţie care nu se pot produce în condiţii competitive economic prin gazificarea cărbunelui. După modul de realizare a lichefierii cărbunilor, procedeele pot fi prin piroliză şi prin hidrogenare şi piroliză (hidropiroliză). Procedeele de lichefiere a cărbunilor prin piroliză reprezintă o variantă modernă a procedeelor clasice de piroliză, eventual cuplate cu gazificarea. Se efectuează la temperaturi de 700...935 K şi la presiune normală, excepţie făcînd procedeul Lurgi SNG, conform căruia se lucrează la cca 20—32 atm. Randamentele de transformare a materiei prime în produse finite utile gazoase, lichide sau solide sînt de 75—85 %, în unele cazuri chiar 95 %. Fazele tehnologice ale lichefierii cărbunilor prin piroliză sînt : piroliza propriu-zisă, gazificarea reziduului solid, procesele de obţinere a hidrogenului, procesele de separare a fracţiilor gaz-lichid, hidrogenarea fracţiilor lichide, eliminarea produselor acide şi fazele de eliminare şi de recuperare a compuşilor cu azot şi sulf. Spre deosebire de gazificare, unde reziduul solid nu se valorifică decît cu rare excepţii (atunci cînd se poate utiliza în scopuri tehnologice), în cadrul procesului de lichefiere are loc valorificarea integrală a tuturor produselor gazoase, lichide şi solide. Gazul obţinut în cadrul diferitelor procedee de lichefiere a cărbunelui are o compoziţie variabilă şi anume : 8—58 % H_2, 11—44 % CH_4, 5 — 20 % CO, 2—28 % CO_2, 0,4—7,9 % C_6H_6, 0,3—5,4 % C_2H_4, 0,0—2,5 % C_2H_2, 0,0—7,8 % C_3H_8, 0,0—1,6 % C_3H_6, 0,0—2,2 % N_2. Produsele lichide, cunoscute sub numele de sinpetrol, rezultă în general cu un randament de 18—40 % faţă de cărbune şi sînt impurificate cu compuşi cu sulf şi compuşi cu oxigen. Înainte de prelucrarea acestor fracţii prin hidrogenare se elimină compuşii oxigenaţi prin extracţie selectivă în vederea reducerii consumului de hidrogen. Produsele lichide se separă în trei fracţii : gudron greu, ulei mediu şi gaz-nafta. Proporţia lor relativă este variabilă, în funcţie de procedeul aplicat. Sinpetrolul se hidrogenează în continuare în vederea obţinerii hidrocarburilor sintetice.

Procedee de lichefiere a cărbunilor prin piroliză

Principalele procedee de lichefiere a cărbunilor prin piroliză sînt : COED Garret (firma Char Oil Energy Development), Garrett (firma Garrett Flash Pyrolysis), Toscoal (firma The Oil Shale Corporation), Clean-Coke (U.S. Steel), Lurgi-RG şi Lurgi-SNG (Lurgi). *Procedeul COED* permite transformarea tuturor tipurilor de cărbuni în petrol sintetic, gaz şi cărbune rezidual. Cărbunele mărunţit şi uscat este introdus în patru reactoare cu strat fluidizat montate în serie şi încălzite, respectiv la 588, 728, 813 şi 1 088 K. Căldura necesară procesului este obţinută prin arderea unei părţi din cărbunele rezidual în treapta ultimă. Schema procedeului COED este prezentată în fig. 4. În proces rezultă gaze (care sînt folosite parţial în scopuri energetice, parţial se purifică şi se trimit la secţia de hidrogenare), lichide ce sînt transformate prin hidrogenare în carburanţi şi cărbune rezidual, ce se gazifică. Utilizînd o

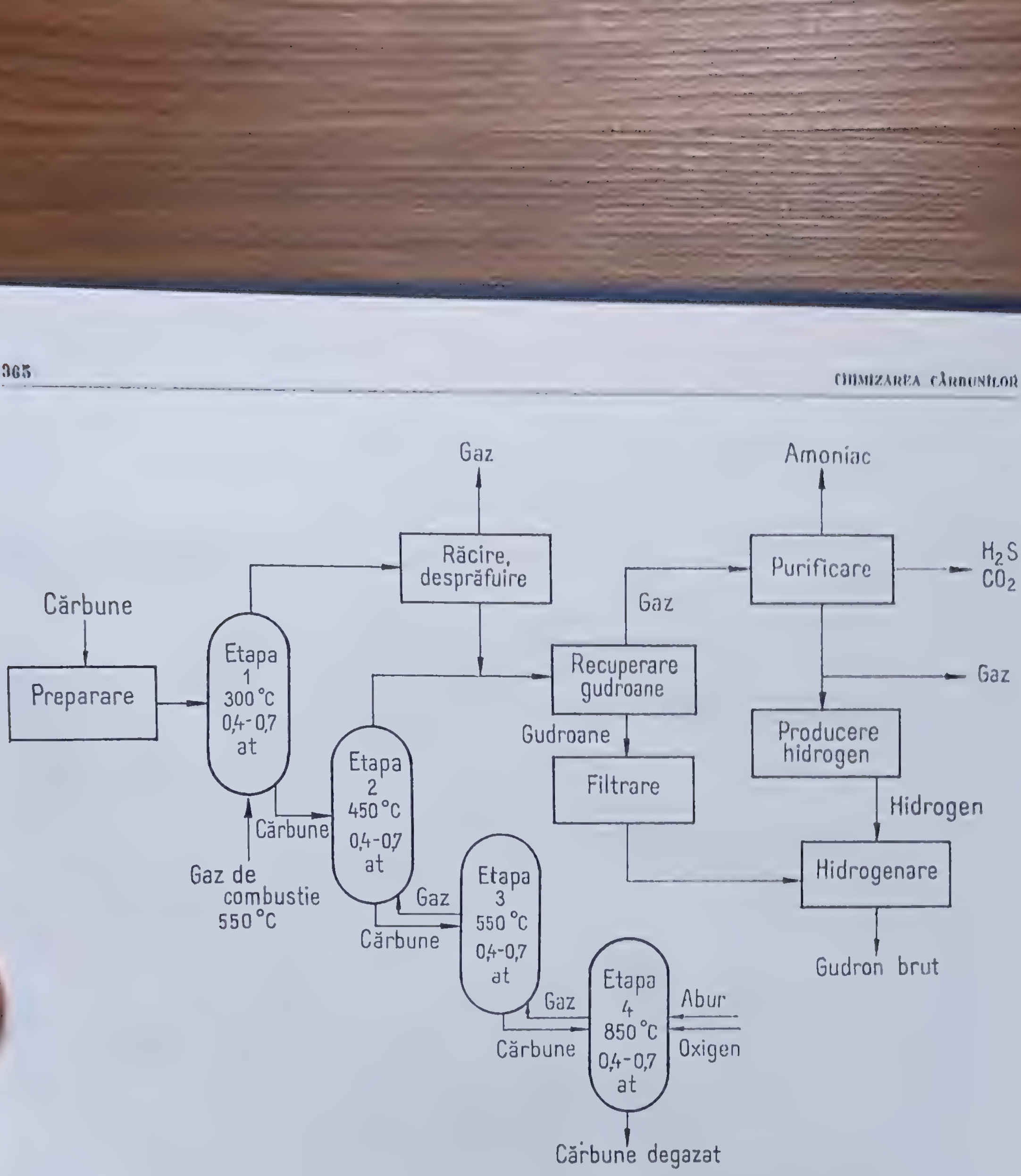


Fig. 4. Schema procedeului COED.

huilă cu cca 10 % umiditate şi cca 11 % cenuşă produsele obţinute deţin următoarea pondere : cărbune rezidual 59,1 %, gudron 19,6 %, benzine 5,5 %, gaz 15,8 %. Compoziţia gazului este : hidrogen 60 %, oxid de carbon 22 %, metan 14 %, alţi compuşi 4 %, iar puterea calorică este de cca 4 000 kcal/m³N. Piroliza în trepte a cărbunelui permite obţinerea unei game largi de produse, care prezintă o importanţă deosebită în tehnologia modernă, şi anume : fenoli, fracţiile C_3-C_5, gaz de sinteză, gaz metan sintetic, petrol sintetic. Procedeul COED, format dintr-un complex integrat tehnologic şi energetic, are o producţie diversificată de hidrocarburi sintetice şi alte produse necesare chimizării, este dotat cu o elasticitate deosebită a tehnologiei de fabricaţie, permite obţinerea unor randamente ridicate şi oferă costuri relativ scăzute. *Procedeul Toscoal* comportă următoarele faze tehnologice : stocarea şi prepararea cărbunilor sau şisturilor bituminoase, uscarea pneumatică şi preîncălzirea pe seama produselor de reacţie, piroliza combustibilului prin contact direct cu huile supraîncălzite, separarea fazelor de reacţie (hidrocarburi, huile sintetice formate din gaze, naftapetrol sintetic, produşi grei şi reziduuri, inclusiv cenuşa). Compoziţia şi cantitatea produselor obţinute depind atît de compoziţia combustibilului, cît şi de condiţiile de lichefiere (temperatură, presiune, catalizator). Astfel, pentru acelaşi cărbune, prin creşterea temperaturii de la 700 la 793 K, cantităţile de produse fluide obţinute se măresc simţitor : randamentul de obţinere a gazului creşte de la 12,2 m³N/t la 45 m³N/t, iar cel de gudron de la 42 kg/t la 82 kg/t ; conţinutul de cocs scade de la 480 kg/t la 430 kg/t. Gazul brut obţinut prin acest procedeu are o putere calorică de cca 5 000 kcal/m³N ; prin epurarea gazului, puterea calorică poate atinge cca 8 000 kcal/kg. *Procedeul Clean-Coke* rezolvă simultan două deziderate actuale : producerea unor carburanţi lichizi din cărbuni şi obţinerea cocsului metalurgic din cărbuni necocsificabili. După cum rezultă din fig. 5, cărbunele preparat este dirijat o parte către hidrogenare, iar cealaltă parte către pirogenare, la temperatură joasă în strat fluidizat. Produsele lichide rezultate din cele două procedee sînt prelucrate împreună în instalaţii de tip clasic. Cocsul de smoală se amestecă cu cocsul rezultat prin pirogenare şi se tratează termic din nou în cuptoare cameră, obţinîndu-se cocs metalurgic. *Procedeul Garrett* s-a dezvoltat în S.U.A., primul pilot fiind realizat în 1968 în California ; procedeul se bazează pe piroliza în trepte, cu durate reduse de staţionare în reactor. *Procedeul Lurgi-RG* se aplică industrial încă din 1963, cînd a fost pusă în funcţiune o instalaţie de prelucrare a cărbunelui brun şi a lignitului, cu o capacitate de 1 600 t/zi. *Procedeul Shel-Ovens* rezolvă atît problema producerii cocsului metalurgic din cărbune necocsificabil cît şi obţinerea unor gudroane care prin hidrogenare dau carburanţi.

Procedee de lichefiere a cărbunilor prin hidrogenare şi piroliză (hidropiroliză)

Cărbunii se hidrogenează mai uşor decît carbonul pur datorită structurii lor macromoleculare, în care, pe lîngă legăturile carbon-carbon, există şi legături carbon-hidrogen şi carbon-oxigen, ce favorizează hidrogenarea. Aceste reacţii au loc într-un mod complex prin adiţia şi redistribuirea hidrogenului,

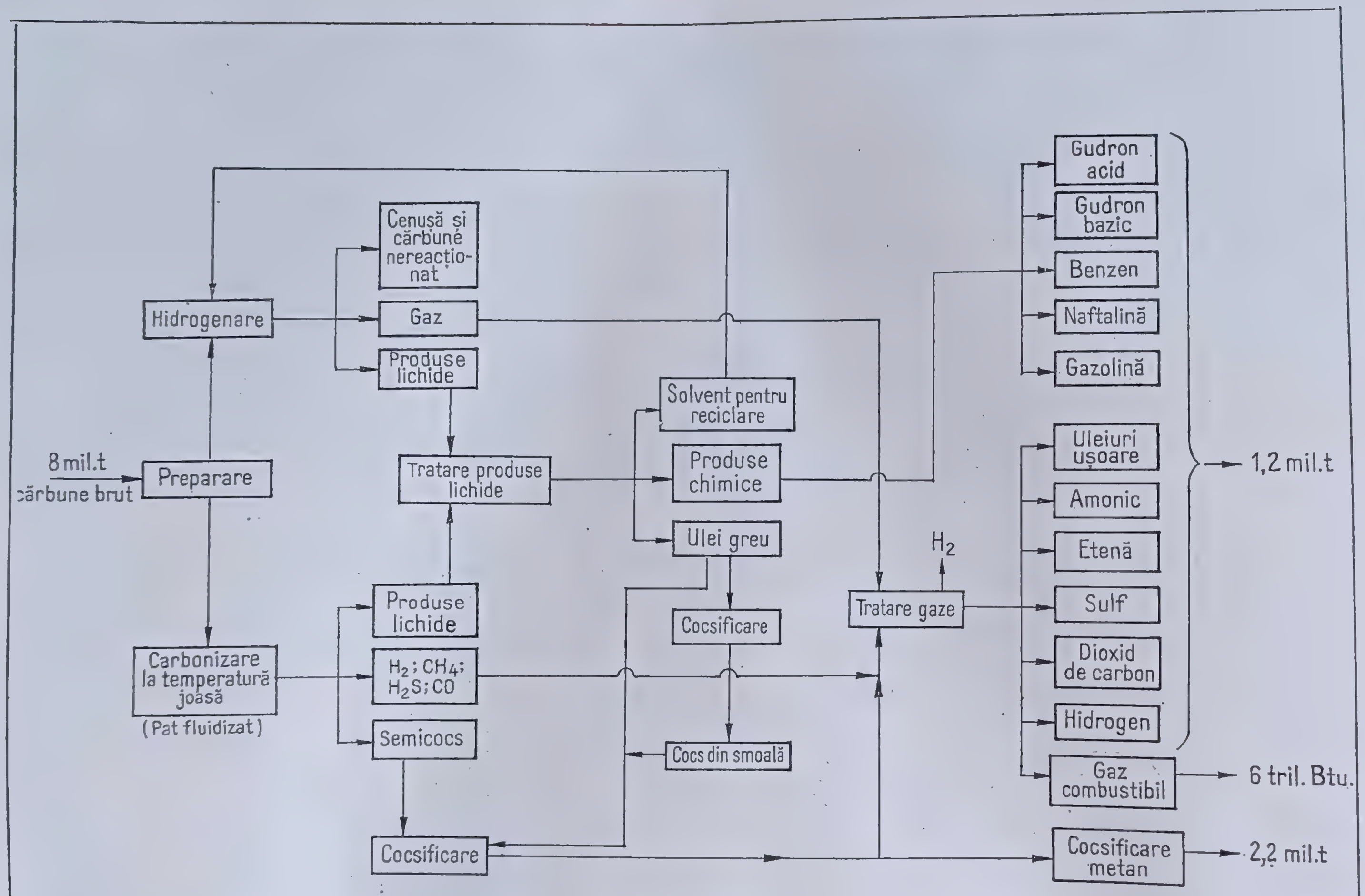


Fig. 5. Schema procedeului Clean-Coke.

reacţiile de hidrogenare fiind însoţite de reacţii de dehidrogenare, izomerizare şi descompunere termică. Ca şi în cazul gazificării, reactivitatea cea mai ridicată o au ligniţii şi cărbunii bruni, huilele fiind mai puţin susceptibile la hidrogenare. Lichefierea cărbunilor prin hidrogenare se poate realiza în două moduri : prin hidrogenarea directă a cărbunelui şi prin hidrogenarea gazului de sinteză obţinut prin gazificarea cărbunilor. În principiu, hidrogenarea cărbunilor se realizează în două faze : în prima fază se lucrează în sistem gaz-lichid cu catalizator mobil, dispersat în materia primă, iar în cea de a doua fază procesul de hidrogenare se desfăşoară în sistem heterogen gaz-catalizator solid dispus în strat fix. Produsele principale care rezultă din procese sînt : gaze fracţii C_2—C_4 şi sinpetrol (petrol sintetic) sau combustibili lichizi. Aplicarea hidrogenării la scară industrială a avut loc în Germania înainte de primul război mondial. Prin hidrogenarea cărbunilor şi a gudroanelor de semicarbonizare s-au obţinut, în anul 1938, 3,85 milioane carburanţi sintetici. La sfîrşitul celui de-al doilea război mondial toate uzinele de hidrogenare au fost închise, redeschizîndu-se în 1952 cele de la Wesseling şi Gelesenbery. În principiu, procedeul aplicat constă în uscarea cărbunelui pînă la 2—10 % umiditate, măcinarea acestuia pînă la o granulaţie sub 5 mm şi formarea unei suspensii cărbune-ulei sau cărbune-gudron semicarbonizare în proporţie de cca 1 : 1. Uleiul are atît rolul de suport mecanic al suspensiei, cît şi cel de dizolvant al produselor primare de depolimerizare, favorizînd transportul hidrogenului. Drept catalizator a fost utilizată iniţial o masă Bayer, care datorită faptului că era puţin rezistentă la otrăvirea cu compuşi cu sulf a fost înlocuită cu alţi catalizatori. Randamentul de benzină şi ulei obţinut în perioada antebelică a fost de cca 53 %, în raport cu masa combustibilă a cărbunelui. În aceeaşi perioadă au funcţionat instalaţii de hidrogenare a huilelor în Anglia la Billingham, avînd o capacitate de 100 000 t carburanţi sintetici/an. Reluarea cercetărilor privind hidrogenarea cărbunilor în urma apariţiei crizei petrolului a avut ca efect elaborarea unor tehnologii moderne, funcţionînd cu randamente ridicate. Dintre procedeele moderne de hidropiroliză a cărbunelui se citează : H-Coal (al firmei Hydrocarbon Inc., S.U.A.), Synthoil (al firmei U. S. Bureau of Mines, S.U.A.), Gulf/C.C.L. (al firmei Gulf. Co., S.U.A.), SRC/Pamco (al firmei Pittsburgh and Midway Coal Mining Co., S.U.A.), Consol/CSF (al firmei Consolidation Coal Co., S.U.A.), Exxon (al firmei Exxon, S.U.A.). În timp ce procedeele Consol şi Exxon folosesc un solvent adiţional pentru transportul şi difuziunea hidrogenului, celelalte procedee realizează hidrogenarea direct. Toate procedeele, cu excepţia procedeului SRC/Pamco, utilizează catalizatori. *Procedeul H-Coal* constă în hidrogenarea catalitică a cărbunilor în scopul transformării lor în purtători de energie lichizi, transportabili în condiţii economice, la distanţe mari. Hidrogenarea se realizează în pat fluidizat în prezenţa unor catalizatori specifici la o temperatură de cca 723 K şi 150—185 atm. Produsul uleios rezultat se poate prelucra prin procedee clasice fracţionîndu-se în benzină şi produse grele. Randamentul (exprimat în procente faţă de cantitatea iniţială de cărbune) al diferitelor produse rezultate prin hidrogenarea unui combustibil cu compoziţie elementară : C 70,3 %, H 4,9 %, O 9,2 %, N 0,9 %, S 3,1 % şi cenuşă 11,6 %, cu un adaos de hidrogen reprezentînd 5,3 % este următorul : C_1—C_3 (gaz) 9,0 %; fracţii C_4 (p.f. 355 K) 5,2 %; fracţii cu interval de distilare 355...463 K 10,8 %; fracţii cu interval de distilare 463...633 K 24,7 %; fracţii cu interval de distilare 533...798 K 11,2 %; reziduu ulei, 10,9 %; cocs (fără cenuşă), 9,5 %; cenuşă, 11,6 %; $H_2O + CO_2$, 0,2 %; H_2O, 2,2 % şi NH_3, 1,0 %. Se constată că cca 75 % din cărbune se recuperează sub formă de produse lichide. Un alt avantaj al procedeului constă în desulfurarea cărbunelui în proporţie de cca 90 %. *Procedeul Synthoil* constă în lichefierea şi hidrogenarea catalitică la temperatură ridicată a cărbunilor sulfuroşi, în vederea transformării lor în combustibili nepoluanţi. Procedeul Synthoil de hidropiroliză a cărbunilor sulfuroşi (conţinut de sulf peste 5 %) comportă următoarele faze : uscarea şi măcinarea cărbunilor, emulsionarea cu ulei sau gudron în proporţie 45 % cărbune, 55 % ulei sau gudron, comprimarea hidrogenului şi amestecarea reactanţilor, preîncălzirea, hidrogenarea catalitică la 723 K şi 275 atm, răcirea în treapta I, separarea fracţiilor rezultate din reacţie, recircularea parţială a gudronului după centrifugare, răcirea produşilor necondensabili în treapta a II-a, separarea gazelor de uleiul uşor, recircularea hidrogenului, prelucrarea gazului brut, prelucrarea petrolului sintetic brut. Catalizatorul utilizat este molibdatul de cobalt pe suport de silicagel activat, timpul de reacţie fiind de cca 14 min. Schema de principiu a procedeului Synthoil este prezentată în fig. 6. Prin hidrogenare, sulful din cărbune se transformă în hidrogen sulfurat, care se separă, şi din care se recuperează sulful prin tehnologiile clasice. Prin acest procedeu se obţin cca 0,34 m^3 petrol sintetic/t cărbune, ceea ce reprezintă un randament de transformare a energiei primare în energie secundară de cca 78 %. Petrolul sintetic este compus din 79,5 % ulei, 17,4 % asfalt, 2,1 % produse insolubile în benzen şi 1 % cenuşă. Conţinutul de sulf al petrolului sintetic este de 0,1—0,3 % faţă de 4—6 % — corespunzător cărbunelui lichefiat. *Procedeul SRC (Solvent Refined Coal)/Pamco* permite transformarea combustibilului brut în combustibil rafinat, lipsit de cenuşă şi sulf, produse lichide şi gaze combustibile. Comparativ cu alte procedee, acesta se caracterizează prin utilizarea unui cărbune cu conţinut substanţial mai redus de hidrogen şi folosirea catalizatorului numai în faza finală. Cărbunele măcinat se amestecă cu un solvent, după care se introduce într-un reactor de hidrogenare, avînd 723 K în preîncălzitor. Gazele sînt epurate de hidrogenul sulfurat. Pasta tratată în hidrogenerator se filtrează pentru recuperarea solventului, iar restul se hidrogenează într-o etapă finală pentru obţinerea de carburanţi ; partea solidă este folosită ca atare. Gazul produs are o putere calorifică de 8 000—9 000 kcal/m^3N. *Procedeul COGR (Coal-Oil-Gas-Refiner)* are ca scop chimizarea complexă a cărbunilor inferiori în vederea obţinerii simultane a gazelor sintetice şi petrolului sintetic pentru scopuri tehnologice şi energetice. Schema procedeului este prezentată în fig. 7. Cărbunele uscat şi măcinat în prealabil se prelucrează după două filiere : 25 % din cantitatea totală de cărbune se gazifică după procedeul Bygas ; gazul brut este supus conversiei, îndepărtării dioxidului de carbon şi compuşilor cu sulf şi, în final, metanizării prin separarea criogenică a gazului brut ; de la metanizare rezultă hidrogen pentru hidrogenarea cărbunilor, gaz cu putere calorică scăzută şi gaz metan sintetic ; 75 % din cărbune se amestecă cu gudron pentru a forma o suspensie, care se supune apoi hidropirolizei la 698 K şi 65—70 atm ; gudronul se separă şi o parte din el se recirculă, iar cealaltă parte se hidrogenează catalitic în vederea obţinerii petrolului sintetic. Cocsul sau reziduul cărbunos ce rămîne în procesul de lichefiere se reutilizează la gazificare. Acest procedeu reprezintă trecerea către hidropiroliza rapidă, care permite obţinerea unei producţii sporite de hidrocarburi aromatice. În viitor, asigurarea necesarului de hidrocarburi aromatice, care constituie capete de serie pentru fabricarea unei întregi game de produse chimice, este condiţionată de dezvoltarea unor procedee de hidropiroliză rapidă a cărbunilor. S-a constatat că mărirea randamentului de obţinere a hidrocarburilor aromatice este condiţionată de menţinerea temperaturii la valori de 873... ...1 073 K şi presiunii la 70—135 atm şi de răcirea bruscă a produselor de reacţie. Schema de principiu privind obţinerea hidrocarburilor aromatice prin hidropiroliză rapidă este prezentată în fig. 8. Randamentul termic al proceselor de hidropiroliză rapidă este mai scăzut decît cel al pirolizei simple, fiind de cca 65 % ; acest fapt este, însă, compensat de valorile ridicate ale randamentului de obţinere a hidrocarburilor aromatice şi de preţul de cost scăzut al produselor.

reacţiile de hidrogenare fiind însoţite de reacţii de dehidrogenare, izomerizare şi descompunere termică. Ca şi în cazul gazificării, reactivitatea cea mai ridicată o au ligniţii şi cărbunii bruni, huilele fiind mai puţin susceptibile la hidrogenare. Lichefierea cărbunilor prin hidrogenare se poate realiza în două moduri : prin hidrogenarea directă a cărbunelui şi prin hidrogenarea gazului de sinteză obţinut prin gazificarea cărbunilor. În principiu, hidrogenarea cărbunilor se realizează în două faze : în prima fază se lucrează în sistem gaz-lichid cu catalizator mobil, dispersat în materia primă, iar în cea de a doua fază procesul de hidrogenare se desfăşoară în sistem heterogen gaz-catalizator solid dispus în strat fix. Produsele principale care rezultă din procese sînt : gaze fracţii C_2—C_4 şi sinpetrol (petrol sintetic) sau combustibili lichizi. Aplicarea hidrogenării la scară industrială a avut loc în Germania înainte de primul război mondial. Prin hidrogenarea cărbunilor şi a gudroanelor de semicarbonizare s-au obţinut, în anul 1938, 3,85 milioane carburanţi sintetici. La sfîrşitul celui de-al doilea război mondial toate uzinele de hidrogenare au fost închise, redeschizîndu-se în 1952 cele de la Wesseling şi Gelesenbery. În principiu, procedeul aplicat constă în uscarea cărbunelui pînă la 2—10 % umiditate, măcinarea acestuia pînă la o granulaţie sub 5 mm şi formarea unei suspensii cărbune-ulei sau cărbune-gudron semicarbonizare în proporţie de cca 1 : 1. Uleiul are atît rolul de suport mecanic al suspensiei, cît şi cel de dizolvant al produselor primare de depolimerizare, favorizînd transportul hidrogenului. Drept catalizator a fost utilizată iniţial o masă Bayer, care datorită faptului că era puţin rezistentă la otrăvirea cu compuşi cu sulf a fost înlocuită cu alţi catalizatori. Randamentul de benzină şi ulei obţinut în perioada antebelică a fost de cca 53 %, în raport cu masa combustibilă a cărbunelui. În aceeaşi perioadă au funcţionat instalaţii de hidrogenare a huilelor în Anglia la Billingham, avînd o capacitate de 100 000 t carburanţi sintetici/an. Reluarea cercetărilor privind hidrogenarea cărbunilor în urma apariţiei crizei petrolului a avut ca efect elaborarea unor tehnologii moderne, funcţionînd cu randamente ridicate. Dintre procedeele moderne de hidropiroliză a cărbunelui se citează : H-Coal (al firmei Hydrocarbon Inc., S.U.A.), Synthoil (al firmei U. S. Bureau of Mines, S.U.A.), Gulf/C.C.L. (al firmei Gulf. Co., S.U.A.), SRC/Pamco (al firmei Pittsburgh and Midway Coal Mining Co., S.U.A.), Consol/CSF (al firmei Consolidation Coal Co., S.U.A.), Exxon (al firmei Exxon, S.U.A.). În timp ce procedeele Consol şi Exxon folosesc un solvent adiţional pentru transportul şi difuziunea hidrogenului, celelalte procedee realizează hidrogenarea direct. Toate procedeele, cu excepţia procedeului SRC/Pamco, utilizează catalizatori. *Procedeul H-Coal* constă în hidrogenarea catalitică a cărbunilor în scopul transformării lor în purtători de energie lichizi, transportabili în condiţii economice, la distanţe mari. Hidrogenarea se realizează în pat fluidizat în prezenţa unor catalizatori specifici la o temperatură de cca 723 K şi 150—185 atm. Produsul uleios rezultat se poate prelucra prin procedee clasice fracţionîndu-se în benzină şi produse grele. Randamentul (exprimat în procente faţă de cantitatea iniţială de cărbune) al diferitelor produse rezultate prin hidrogenarea unui combustibil cu compoziţie elementară : C 70,3 %, H 4,9 %, O 9,2 %, N 0,9 %, S 3,1 % şi cenuşă 11,6 %, cu un adaos de hidrogen reprezentînd 5,3 % este următorul : C_1—C_3 (gaz) 9,0 %; fracţii C_4 (p.f. 355 K) 5,2 %; fracţii cu interval de distilare 355...463 K 10,8 %; fracţii cu interval de distilare 463...633 K 24,7 %; fracţii cu interval de distilare 533...798 K 11,2 %; reziduu ulei, 10,9 %; cocs (fără cenuşă), 9,5 %; cenuşă, 11,6 %; $H_2O + CO_2$, 0,2 %; H_2O, 2,2 % şi NH_3, 1,0 %. Se constată că cca 75 % din cărbune se recuperează sub formă de produse lichide. Un alt avantaj al procedeului constă în desulfurarea cărbunelui în proporţie de cca 90 %. *Procedeul Synthoil* constă în lichefierea şi hidrogenarea catalitică la temperatură ridicată a cărbunilor sulfuroşi, în vederea transformării lor în combustibili nepoluanţi. Procedeul Synthoil de hidropiroliză a cărbunilor sulfuroşi (conţinut de sulf peste 5 %) comportă următoarele faze : uscarea şi măcinarea cărbunilor, emulsionarea cu ulei sau gudron în proporţie 45 % cărbune, 55 % ulei sau gudron, comprimarea hidrogenului şi amestecarea reactanţilor, preîncălzirea, hidrogenarea catalitică la 723 K şi 275 atm, răcirea în treapta I, separarea fracţiilor rezultate din reacţie, recircularea parţială a gudronului după centrifugare, răcirea produşilor necondensabili în treapta a II-a, separarea gazelor de uleiul uşor, recircularea hidrogenului, prelucrarea gazului brut, prelucrarea petrolului sintetic brut. Catalizatorul utilizat este molibdatul de cobalt pe suport de silicagel activat, timpul de reacţie fiind de cca 14 min. Schema de principiu a procedeului Synthoil este prezentată în fig. 6. Prin hidrogenare, sulful din cărbune se transformă în hidrogen sulfurat, care se separă, şi din care se recuperează sulful prin tehnologiile clasice. Prin acest procedeu se obţin cca 0,34 m^3 petrol sintetic/t cărbune, ceea ce reprezintă un randament de transformare a energiei primare în energie secundară de cca 78 %. Petrolul sintetic este compus din 79,5 % ulei, 17,4 % asfalt, 2,1 % produse insolubile în benzen şi 1 % cenuşă. Conţinutul de sulf al petrolului sintetic este de 0,1—0,3 % faţă de 4—6 % — corespunzător cărbunelui lichefiat. *Procedeul SRC (Solvent Refined Coal)/Pamco* permite transformarea combustibilului brut în combustibil rafinat, lipsit de cenuşă şi sulf, produse lichide şi gaze combustibile. Comparativ cu alte procedee, acesta se caracterizează prin utilizarea unui cărbune cu conţinut substanţial mai redus de hidrogen şi folosirea catalizatorului numai în faza finală. Cărbunele măcinat se amestecă cu un solvent, după care se introduce într-un reactor de hidrogenare, avînd 723 K în preîncălzitor. Gazele sînt epurate de hidrogenul sulfurat. Pasta tratată în hidrogenerator se filtrează pentru recuperarea solventului, iar restul se hidrogenează într-o etapă finală pentru obţinerea de carburanţi ; partea solidă este folosită ca atare. Gazul produs are o putere calorifică de 8 000—9 000 kcal/m^3N. *Procedeul COGR (Coal-Oil-Gas-Refiner)* are ca scop chimizarea complexă a cărbunilor inferiori în vederea obţinerii simultane a gazelor sintetice şi petrolului sintetic pentru scopuri tehnologice şi energetice. Schema procedeului este prezentată în fig. 7. Cărbunele uscat şi măcinat în prealabil se prelucrează după două filiere : 25 % din cantitatea totală de cărbune se gazifică după procedeul Bygas ; gazul brut este supus conversiei, îndepărtării dioxidului de carbon şi compuşilor cu sulf şi, în final, metanizării prin separarea criogenică a gazului brut ; de la metanizare rezultă hidrogen pentru hidrogenarea cărbunilor, gaz cu putere calorică scăzută şi gaz metan sintetic ; 75 % din cărbune se amestecă cu gudron pentru a forma o suspensie, care se supune apoi hidropirolizei la 698 K şi 65—70 atm ; gudronul se separă şi o parte din el se recirculă, iar cealaltă parte se hidrogenează catalitic în vederea obţinerii petrolului sintetic. Cocsul sau reziduul cărbunos ce rămîne în procesul de lichefiere se reutilizează la gazificare. Acest procedeu reprezintă trecerea către hidropiroliza rapidă, care permite obţinerea unei producţii sporite de hidrocarburi aromatice. În viitor, asigurarea necesarului de hidrocarburi aromatice, care constituie capete de serie pentru fabricarea unei întregi game de produse chimice, este condiţionată de dezvoltarea unor procedee de hidropiroliză rapidă a cărbunilor. S-a constatat că mărirea randamentului de obţinere a hidrocarburilor aromatice este condiţionată de menţinerea temperaturii la valori de 873... ...1 073 K şi presiunii la 70—135 atm şi de răcirea bruscă a produselor de reacţie. Schema de principiu privind obţinerea hidrocarburilor aromatice prin hidropiroliză rapidă este prezentată în fig. 8. Randamentul termic al proceselor de hidropiroliză rapidă este mai scăzut decît cel al pirolizei simple, fiind de cca 65 % ; acest fapt este, însă, compensat de valorile ridicate ale randamentului de obţinere a hidrocarburilor aromatice şi de preţul de cost scăzut al produselor.

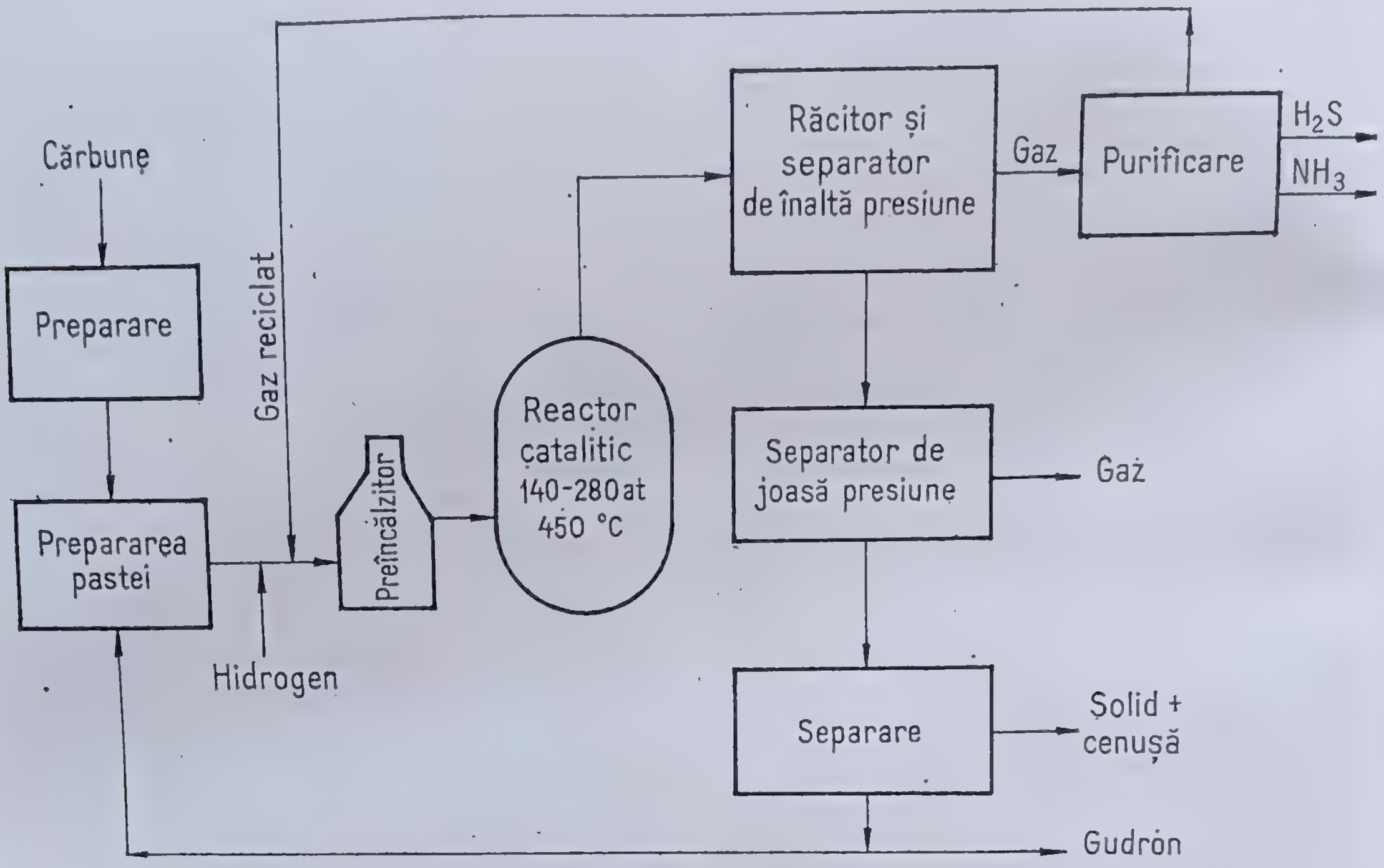


Fig. 6. Schema procedeului Synthoil.

Benzină din cărbune prin sinteze Fischer-Tropsch. Necesităţile mereu crescînde de carburanţi, pe de o parte, şi limitarea rezervelor de petrol, pe de altă parte, a făcut ca în unele ţări cu mari rezerve de cărbuni să se elaboreze tehnologii de obţinere a benzinei sintetice şi a altor carburanţi folosind drept materie primă cărbunele. Reacţiile care stau la baza procedeului Fischer-Tropsch de obţinere a benzinei sintetice sînt următoarele:

$$nCO + \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2 \rightarrow C_n H_m + nH_2O\,;\; 2n\,CO + \frac{m}{2} H_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_n H_m + nCO_2.$$

În cazul în care gazul de sinteză obţinut prin gazificarea cărbunelui are o compoziţie corespunzătoare unui raport molar $H_2 : CO$ de 2 : 1 şi se lucrează în prezenţa catalizatorilor de nichel şi cobalt, sinteza decurge conform primei reacţii, iar pentru un raport molar $H_2 : CO$ de 1 : 2, în prezenţa catalizatorilor pe bază de fier, procesul decurge conform celei de a doua reacţii. Reactoarele catalitice folosite sînt de tip multitubular, deoarece reacţiile sînt puternic exoterme şi este necesară prezenţa unor dispozitive de preluare rapidă a căldurii. Condiţiile de reacţie sînt variabile funcţie de procedeu, lucrîndu-se la temperaturi de 473 ... 553 K, la diferite presiuni nu prea ridicate şi folosindu-se diverse tipuri de catalizatori formaţi din metale şi oxizi pe suporturi inerte. În cazul utilizării catalizatorilor în strat fluidizat, care constituie şi medii pentru transmiterea căldurii şi reglarea temperaturii, se obţin conversii de peste 90 %, cu un randament în benzine de 80 %. Produsele de reacţie sînt formate, în principal, din alcani normali şi alchene, care se prelucrează apoi similar fracţiilor corespunzătoare obţinute prin prelucrarea petrolului, în vederea transformării în benzine, motorine şi parafine solide. Benzinele sintetice au cifre octanice coborîte datorită procentului mare de normal-alcani ce intră în compoziţia lor. Conform procedeelor de „izosinteză", elaborate în vederea obţinerii unor produşi de reacţie formaţi, în principal, din izo-alcani, care să permită în final producerea unor benzine cu cifră octanică mai ridicată, se lucrează cu catalizatorii selectivi pe bază de fier, la temperaturi mai ridicate — de 588...723 K — şi la presiuni medii (11—20 atm) sau ridicate (100 atm). Dezavantajul acestor procedee constă în faptul că cca 20 % din produşii de reacţie sînt formaţi din derivaţi oxigenaţi. În tabelul 1 sînt prezentate condiţiile de lucru şi caracteristicile produşilor obţinuţi prin diferite procedee de sinteză a benzinelor. Pentru creşterea eficienţei economice a procedeelor de sinteză Fischer-Tropsch a benzinelor sintetice se impune valorificarea alchenelor şi compuşilor oxigenaţi rezultaţi în proces. Propena şi butena constituie materii prime preţioase pentru petrochimie, iar alchenele superioare se pot utiliza pentru fabricarea detergenţilor prin sinteze oxo.

Metanol din cărbuni. Obţinerea metanolului din cărbuni se poate realiza prin sinteză din oxid de carbon şi hidrogen, produse rezultate la gazificarea cărbunilor. Reacţia pe care se bazează procedeul este:

$$2\,H_2 + CO \rightarrow CH_3OH$$

De asemenea, dioxidul de carbon existent în gazul de gazogen poate să reacţioneze cu hidrogenul conform reacţiei:

$$3\,H_2 + CO_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$$

Reacţia dintre CO_2 şi H_2 este însă neeconomică datorită consumului mare de hidrogen, astfel încît este de dorit ca pro-

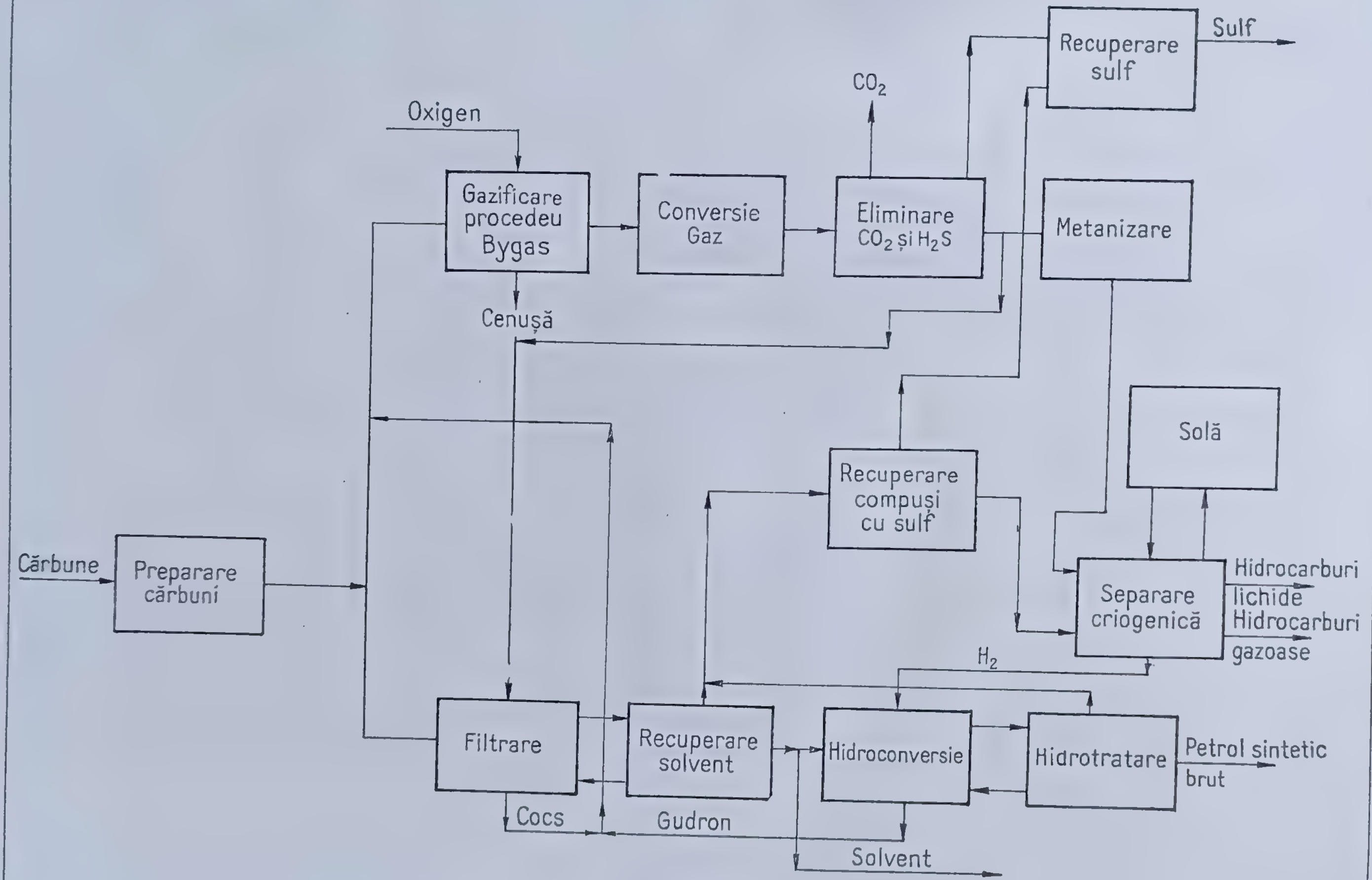


Fig. 7. Schema procedeului COGR

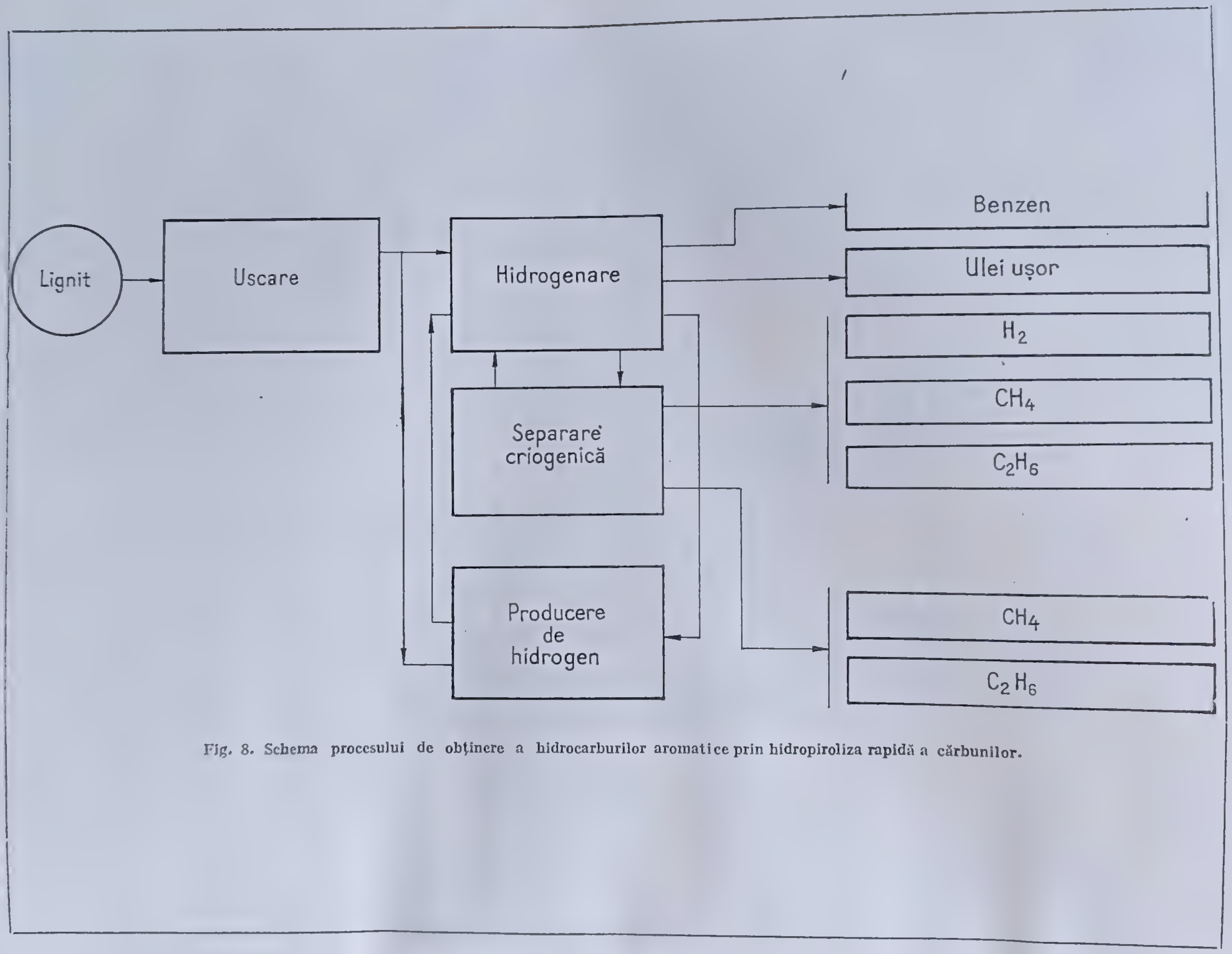


Fig. 8. Schema procesului de obținere a hidrocarburilor aromatice prin hidropiroliza rapidă a cărbunilor.

Tabelul 1

Condiţiile de lucru şi caracteristicile produşilor obţinuţi prin diferite procedee de sinteză a benzinelor din oxid de carbon şi hidrogen

Procedeu	Raport H_2 : CO	Catalizator	Temperatura, °C	Presiune atm	Produşi
Fischer-Tropsch I	1 :2—3 :1	Co, Ni, Fe	180...200	1—10	80% hidrocarburi lichide. 14% metan
Fischer-Tropsch II	1 :1	Fe_3O_4 + Al_2O_3 + H_2O	190...200	20—25	50—35% alcool 20—35% parafine 25—40% alchene
Izosinteză	2 :1	Fe redus	420...450	100	benzine CO—80
Hydoocol	2 :1	Fe fluidizat	315	15—20	80% benzine CO—85 75% compuşi oxigenaţi

centul de dioxid de carbon în gazul de sinteză să fie cît mai mic. Conţinutul de dioxid de carbon din gazul de sinteză se dozează în funcţie de disponibilităţile de hidrogen de pe platforma chimică şi de varianta tehnologică adoptată (în funcţie de catalizatorul utilizat). Sinteza se poate realiza la presiune ridicată (350 atm) sau medie (50—70 atm). Randamentul conversiei amestecului H_2—CO în metanol este de 95—98%. Purificarea metanolului de etanol, acetaldehidă, acetonă se realizează prin distilare şi prin purificare chimică cu o soluţie de permanganat de potasiu. Pentru obţinerea metanolului din cărbuni în condiţii economice, care să permită ca acest procedeu să fie competitiv cu cele clasice petrochimice, este necesar ca gazificarea cărbunelui să se realizeze prin procedee moderne, la presiuni medii (20—35 atm), cu gazogene de mare capacitate, lucrîndu-se la temperaturi ridicate (1623...1673 K), cînd se obţine un procent redus de metan în gazul rezultat. Pentru reducerea preţului de cost este necesară creşterea capacităţii instalaţiilor, mergîndu-se pînă la unităţi de 2 000 sau chiar 5 000 t/zi. Pentru valorificarea superioară complexă a gazului de gazogen se preconizează utilizarea acestuia la sinteza acetilenei, gazele reziduale urmînd să fie utilizate în continuare pentru sinteza metanolului. Statisticile indică în viitorii ani o creştere spectaculoasă a producţiei şi consumului de metanol.

Subproduse din gazele de pirogenare. Gazele de pirogenare obţinute prin cocsificarea şi semicocsificarea cărbunilor reprezintă surse de materii prime utile pentru industria chimică. Astfel, din gazul de cocs se pot extrage benzen şi omologi, piridină, amoniac, sulf şi derivaţi cu sulf, iar din gazul de semicocsificare se pot obţine benzine.

Benzen şi omologi ai acestuia din gazul de cocs. Gazul de cocs conţine 20—40 g/m³N de hidrocarburi aromatice uşoare (benzen şi omologi ai acestuia), care constituie aşa-numitul benzen de cocserie. Benzenul brut este format din : hidrocarburi aromatice (benzen 55—75%, toluen 11—22%, xilen 2,5—6%, trimetil benzen şi etil toluen 1—2%) ; hidrocarburi nesaturate (inden 1,5—2,5%, cumaronă 1—2%, ciclopentadienă 0,6—1% şi stiren 0,5—1%), hidrocarburi parafinice (0,6—1,5%), compuşi cu sulf : sulfură de carbon (0,3—1,4%) şi tiofen (0,2—1,6%). Compoziţia benzenului brut şi randamentul său faţă de şarjă variază în limite largi în funcţie de rangul cărbunelui şi regimul termic al instalaţiei. Influenţa tipului de cărbune exprimat prin conţinutul de materii volatile se traduce printr-o creştere a randamentului de benzen brut de la 0,7—0,8 la 1,1—1,2%, corespunzătoare unor conţinuturi de 20—22% materii volatile, respectiv 2,6—2,8%. Cu cît temperatura de lucru este mai ridicată cu atît scade randamentul de benzen brut, crescînd însă proporţia de benzen pur, în detrimentul celorlalte hidrocarburi. Captarea benzenului brut se poate face prin următoarele metode : absorbţie în ulei, răcire la temperaturi joase sau comprimare, absorbţie pe cărbune activ sau silicagel.

Piridină din gazul de cocs. Bazele piridinice grele se găsesc în gudron, iar cele uşoare în apa amoniacală slabă (0,2—0,5 g/l) şi în gazul de cocs (0,2—1,1 g/Nm³). Ele conţin cca 1,5% din cantitatea de azot prezent iniţial în cărbunele cocsificat. În cazul aplicării metodei de extracţie a amoniacului din gazul de cocs sub formă de sulfat de amoniu, prin procedeul saturator, bazele piridinice sînt reţinute ca sulfat acid şi neutru de piridină conform reacţiilor :

$$C_5H_5N + H_2SO_4 \rightarrow C_5H_5NH \cdot HSO_4$$

$$2\ C_5H_5N + H_2SO_4 \rightarrow (C_5H_5NH)_2SO_4$$

Se lucrează la o temperatură a băii de 323...328 K, la o aciditate de 5—6%, corespunzătoare unei concentraţii a piridinelor în soluţia mumă de 12—15 g/l. Extragerea piridinelor reţinute în soluţia mumă din saturator se realizează prin neutralizarea acesteia cu amoniac :

$$C_5H_5NH \cdot HSO_4 + 2\ NH_3 \rightarrow C_5H_5N + (NH_4)_2SO_4$$

$$(C_5H_5NH)_2SO_4 + 2\ NH_3 \rightarrow 2\ C_5H_5N + (NH_4)_2SO_4$$

Pentru un randament de recuperare de 40—65% cantitatea de piridine obţinută reprezintă 80—380 g/t cărbune şi are următoarea compoziţie : piridină 40—70%, α-picolină 3—15%, β-picolină 3,5—15%, γ-picolină, lutidină, amilină şi chinoline în cantităţi mai mici. Bazele piridinice sînt folosite ca materii prime în industria farmaceutică pentru fabricarea antidăunătorilor, în industria fibrelor sintetice şi maselor plastice etc.

Sulf din gazul de cocs. În gazul de cocs se acumulează 20—50% din totalul de sulf al cărbunelui cocsificat, funcţie de coeficientul de reţinere în cocs şi de condiţiile tehnologice ale cocsificării. Principala formă sub care se găseşte sulful în gazul de cocs este hidrogenul sulfurat, concentraţia acestuia fiind de 6—40 g/m³N. Hidrogenul sulfurat constituie cca 95% din totalul compuşilor cu sulf, restul fiind format din sulfură de carbon 2,5—3,5%, oxisulfură de carbon 0,5—1,0%, tiofeni 0,5—1,0% şi mercaptani 0,2—0,5%. Reţinerea compuşilor cu sulf din gazul de cocs se face atît pentru îmbunătăţirea economicităţii cocsificării prin valorificarea subproduselor, cît şi pentru eliminarea inconvenientelor pe care le provoacă prezenţa compuşilor cu sulf în gaz (coroziuni, înrăutăţirea calităţii produselor etc.). Metodele de desulfurare a gazului de cocs sînt de două tipuri : uscate şi umede. Funcţie de utilizarea ulterioară a gazului se aplică sau metodele umede (mai puţin eficiente, dar prezentînd posibilităţi de mecanizare şi automatizare) sau cele uscate.

Desulfurarea uscată se poate realiza fie cu oxizi de fier, fie cu cărbune activ. a) *Desulfurarea cu oxizi de fier* se bazează pe următoarele reacţii:

$$2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6\,H_2O \text{ (mediu neutru)}$$

$$2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S \rightarrow 2\,FeS + 6\,H_2O + S \text{ (mediu bazic)}$$

Regenerarea masei desulfurante uzate se realizează prin oxidare cu aer în mediu umed:

$$Fe_2S_3 + 3\,H_2O + 3/2\,O_2 \rightarrow 2\,Fe(OH)_3 + 3\,S$$

$$2\,FeS + 3\,H_2O + 3/2\,O_2 \rightarrow 2\,Fe(OH)_3 + 2\,S$$

Ambele tipuri de reacţii sînt exoterme. Concomitent cu reţinerea hidrogenului sulfurat se reţine şi acidul cianhidric din gazul de cocs. Drept mase epurante se folosesc fie limonite naturale, fie hidroxizi artificiali la care se adaugă alcalii şi se afinează cu rumeguş de lemn. Sulful rezultat prin regenerare se acumulează în masa epurantă. b) *Desulfurarea cu cărbune activ* se bazează pe oxidarea controlată cu aer a gazului brut, catalizată de cărbune activ:

$$H_2S + 1/2\,O_2 \rightarrow H_2O + S$$

Sulful se extrage prin spălare cu o soluţie de sulfură de amoniu:

$$(NH_4)_2S + (n-1)\,S \rightarrow (NH_4)_2\,S_n$$

Prin încălzire cu abur polisulfura eliberează sulful, regenerînd sulfura de amoniu.

2) *Desulfurarea umedă* se poate realiza prin metode cu neutralizare (fără oxidarea hidrogenului sulfurat), metode cu oxidarea hidrogenului sulfurat şi metode combinate. a) *Metodele cu neutralizare (fără oxidarea hidrogenului sulfurat)* constau în absorbţia hidrogenului sulfurat în soluţii alcaline sau neutre şi desorbţia acestuia prin suflare cu aer, ridicarea temperaturii sau reducerea presiunii. Conform *metodei amoniacale* se realizează reţinerea hidrogenului sulfurat în apă amoniacală; în unele variante tehnologice, prin spălarea cu apă se obţine concomitent şi absorbţia dioxidului de carbon, amoniacului şi acidului cianhidric. Prin încălzire cu abur direct are loc desorbţia gazelor reţinute, exceptînd acidul cianhidric. b) *Metoda cu carbonaţi alcalini* constă în spălarea gazului cu o soluţie 1—3% carbonat de sodiu sau potasiu, urmată de desorbţia prin încălzire, vid sau suflare cu aer. Reacţiile care se produc la absorbţie şi în sens invers, la desorbţie, sînt:

$$K_2CO_3 + H_2S \rightarrow KHCO_3 + KHS$$

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2\,KHCO_3$$

$$K_2CO_3 + HCN \rightarrow KCN + KHCO_3$$

Gradul de desulfurare este relativ scăzut (60—85%). Prin *metoda cu etanolamine* hidrogenul sulfurat este reţinut în etanolamine şi desorbit prin încălzire la 373 K. Se aplică în special pentru gazele de cocs cu un conţinut ridicat de dioxid de carbon. *Metoda Alkazid* foloseşte o soluţie absorbantă pe bază de săruri alcaline ale aminoacizilor, reţinerea hidrogenului sulfurat realizîndu-se atît prin alcalii, cît şi prin grupele aminice; regenerarea se face prin încălzire. Deoarece gradul de reţinere a hidrogenului sulfurat este relativ scăzut (60—80%), după aplicarea acestei metode este necesar să se finiseze desulfurarea gazului printr-o metodă uscată. Hidrogenul sulfurat rezultat prin desorbţia soluţiilor utilizate în procedeele umede cu neutralizare se prelucrează pentru a fi transformat în sulf elementar sau acid sulfuric. Astfel, procedeul Claus foloseşte drept catalizator bauxită şi se bazează pe reacţia:

$$2\,H_2S + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,S$$

Sulful obţinut are puritate ridicată (99,99%), randamentul reacţiei este de cca 90%. c) *Metodele cu oxidarea hidrogenului sulfurat* permit recuperarea directă a sulfului sub formă de sulf elementar. *Procedeul Thylox sau arseno-alcalin* constă în reţinerea hidrogenului sulfurat de către o soluţie arseno-alcalină şi eliberarea sulfului prin suflare cu aer. Etapele pe care le comportă procedeul sînt prepararea soluţiei de arsenit de sodiu, maturarea soluţiei prin formarea sulfoxiarseniatului, desulfurarea gazului cu formare de tioarseniat şi regenerarea soluţiei cu separarea sulfului sub formă de spumă. Principalele reacţii care au loc sînt:

$$Na_3AsS_3O + H_2S \rightarrow Na_3AsS_4 + H_2O$$

$$Na_3AsS_4 + 1/2\,O_2 \rightarrow Na_3AsS_3O + S$$

Gradul de desulfurare a gazului este de cca 90%. *Procedeul Perox* foloseşte ca agent desulfurant o soluţie de tiosulfat de amoniac, conţinînd mici cantităţi de hidrochinonă, care servesc drept catalizator pentru oxidarea hidrogenului sulfurat la sulf elementar în faza a doua a procesului — suflare cu aer. Prin această metodă se realizează desulfurarea practic completă a gazului (99,7%). d) *Metodele combinate* combină desulfurarea cu dezamoniacalizarea gazului, produsul final fiind sulfat de amoniu. *Procedeul cu polilionat* foloseşte o soluţie de terţtionat şi tetrationat de amoniu pentru reţinerea hidrogenului sulfurat şi amoniacului din gazul de cocs:

$$(NH_4)_2S_3O_6 + 2\,NH_3 + H_2S \rightarrow 2\,(NH_4)_2S_2O_3$$

$$(NH_4)_2S_4O_6 + 2\,NH_3 + H_2S \rightarrow 2\,(NH_4)_2S_2O_3 + S$$

Prin tratarea cu dioxid de sulf se regenerează politionaţii:

$$2\,(NH_4)_2S_2O_3 + 3\,SO_2 \rightarrow (NH_4)_2S_3O_6 + (NH_4)_2S_4O_6$$

O parte din soluţia regenerată se reintroduce în circuit, iar cealaltă parte se disociază termic în vederea formării sulfatului de amoniu, sulfului elementar şi regenerării dioxidului de sulf:

$$(NH_4)_2S_3O_6 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + SO_2 + S$$

$$(NH_4)_2S_4O_6 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + SO_2 + 2\,S$$

Procedeul Kalasulf constă în oxidarea hidrogenului sulfurat la 380°C, în prezenţa nichelului, cu formare de dioxid de sulf care se combină cu amoniacul din gaz sub formă de disulfit şi sulfit de amoniu; acestea prin încălzire în autoclavă la 120°C formează tiosulfat şi apoi sulfat de amoniu.

Benzine în gazul de semicocsificare. În gazul de semicocsificare în afara componenţilor principali — metan şi hidrogen — se găsesc şi vapori de hidrocarburi lichide, alcani, cicloalcani, izoalcani şi puţine hidrocarburi aromatice, deci benzine ce pot fi captate prin spălarea gazului cu motorină, adsorbţie pe cărbune activ etc. Gazul de semicocsificare fiind un produs de pirogenare, amestecul de alcani lichizi poate conţine şi alchene, deci necesită o prelucrare similară produselor de cracare. Prin urmare nu numai gudronul de semicocsificare, ci şi gazul, poate fi considerat drept sursă de hidrocarburi.

Prelucrarea cărbunilor prin extracţie. Extracţia cu solvenţi organici constituie nu numai una din principalele metode de cercetare teoretică, ci şi un procedeu de obţinere a unor produse utilizabile în diverse industrii. Dată fiind importanţa extracţiei pentru chimia şi tehnologia cărbunelui, s-a impus cunoaşterea parametrilor care o influenţează şi a corelaţiilor dintre aceştia. Atît randamentul, cît şi natura produselor obţinute depind de: natura solventului, compoziţia cărbunelui şi condiţiile de lucru. Proprietăţile fizico-chimice cele mai des considerate pentru caracterizarea capacităţii substanţelor organice de a fi buni solvenţi, pentru cărbune sînt: tensiunea

superficială şi presiunea internă. Extracţia ca metodă de c. e. poate valorifica o serie de produse preexistente în cărbune: bitumene, liptobiolite etc. sub formă de ceară montană sau alte substanţe similare. Sub denumirea de ceară montană este cunoscut amestecul de esteri ce apare în unele tipuri de cărbuni bruni şi este extractibil cu solvenţi nespecifici, obişnuiţi (benzen-alcool). Bitumenul extractibil din cărbunii bruni cu solvenţi de tipul benzen-alcool apare în majoritatea zăcămintelor, prezentînd diferenţe atît în ceea ce priveşte conţinutul, cît şi calitativ, sub aspectul raportului dintre ceară şi restul răşinilor. În Europa, conţinutul maxim de ceară montană apare în unele zăcăminte de cărbuni bruni din Germania Centrală, Turingia şi Saxonia, unde se ating valori de 12—17% ceară montană extractibilă. R. S. Cehoslovacia prezintă mine de cărbuni bruni cu 6—8% ceară montană cu un conţinut ridicat de răşini; zăcăminte de cărbune brun care constituie surse de obţinere a cerii montane 3—5% se găsesc în Canada şi în statele din nordul S.U.A. American Lignit Products prelucrează în California huile tinere (81—84% carbon) din care se poate extrage 6,6—7,4% ceară montană. Ceara montană se obţine prin extracţia cu solvenţi, cei mai utilizaţi fiind benzenul şi toluenul în amestec cu metanol, etanol, acetonă sau alcooli superiori. Prezenţa solvenţilor hidrofili, alături de benzen sau toluen, este necesară pentru eliminarea apei din cărbune, fapt ce măreşte eficienţa procesului de extracţie a cerii montane. Solventul hidrofil deţine o pondere variabilă, 15—50% în amestecul de extracţie. Există instalaţii care folosesc drept solvent numai benzenul. Eficienţa extracţiei este condiţionată de calitatea cărbunelui (conţinut de substanţe extractibile, umiditate şi cenuşă, granulaţie), condiţiile de extracţie şi procedeul utilizat. Este necesar ca materialul supus extracţiei să aibă un conţinut de umiditate sub 15% (umiditatea hidroscopică), de cenuşă sub 20% şi să aibă o granulaţie sub 10 mm, dar să se evite la maxim prezenţa prafului, conform unor procedee sau sub 0,5 mm conform altor procedee. Deşi teoretic presiunea îmbunătăţeşte randamentul în extract, instalaţiile sub presiune nu au dat rezultate satisfăcătoare, din care cauză se utilizează extractoare continue sau discontinue la presiune normală. În procedeele discontinue, granulele de cărbune desprăfuite, cu o granulaţie de cca 10 mm sînt supuse extracţiei prin spălare în contracurent cu solvent cald într-o baterie de extracţie. Prin antrenarea solventului cu abur se separă ceara montană, care se topeşte şi se toarnă în forme. În procedeul continuu, cărbunele avînd o granulaţie de 0,5 mm, se preîncălzeşte într-un buncăr la 343 K şi se aduce pe o sită montată pe bandă rulantă, care trece printr-o cameră de extracţie, unde sita este spălată cu benzen la 343 K. Benzenul trece prin stratul de granule de 0,15 μm şi curge prin sită, iar cărbunele care a fost supus extracţiei se evacuează printr-o ecluză cu celule. Benzenul se îndepărtează prin antrenare cu vapori de apă. Randamentul extracţiei este de cca 67%; capacitatea instalaţiei de la Amsdorf care lucrează conform acestui procedeu este de 11 400 t cărbune/an. Procedeele continue în raport cu cele discontinue prezintă avantajele unui consum mai redus de solvent, unei productivităţi mai ridicate şi oferă posibilitatea prelucrării întregii cantităţi de cărbune, fără a fi necesară înlăturarea prafului. Principalele producătoare de ceară montană în Europa sînt U.R.S.S., R.D. Germană şi R.F. Germania. Pentru obţinerea acestui produs se utilizează în general cărbuni în stadii inferioare de carbonificare (turbe, ligniţi şi cărbuni bruni) extraşi din zăcămintele cu un conţinut de 12—17% ceară brută. Canadienii prelucrează şi cărbuni cu un conţinut de ceară brută între 3—8% (cărbuni bruni bătrîni şi huile tinere). Ceara montană, datorită proprietăţilor ei speciale, se foloseşte în industria mobilei, obţinerea hîrtiei, carbon de copiat, ca material auxiliar în industria textilă, industria maselor plastice şi industria medicamentelor şi cosmetică, pentru îngrijirea încălţămintei etc. Extracţia cu solvenţi organici poate furniza componente folosibile în diverse scopuri ca hidrofobizarea diferitelor materiale, protejarea lemnului de acţiunea microorganismelor etc. şi fracţii prelucrabile în vederea obţinerii unor produse aromatice finite. De asemenea, extracţia poate constitui o direcţie de viitor pentru lichefierea cărbunelui, direcţie care s-ar solda cu obţinerea unui material lichid cu aromaticitate ridicată. Extracţia diferitelor componente din cărbuni este posibilă nu numai cu solvenţi organici, ci şi cu substanţe anorganice — hidroxizi şi carbonaţi alcalini — care permit obţinerea unor extracte de humaţi utilizabile în diferite domenii ale tehnicii. Dezvoltarea intensivă a agriculturii a făcut ca necesarul de îngrăşăminte naturale să fie destul de mare în raport cu posibilităţile de obţinere a acestor îngrăşăminte; din această cauză în foarte multe ţări s-a recurs la fertilizarea solului prin tratamente cu turbă, cunoscîndu-se rolul acizilor humici în sol. Deoarece zăcămintele de turbă sînt limitate, acizii humici se extrag şi din cărbunii bruni pămîntoşi şi chiar din ligniţi. De asemenea, acizii humici se folosesc şi pentru obţinerea unor îngrăşăminte mixte complexe. Activitatea acizilor humici de fertilizanţi ai solului depinde de structura lor, fiind cu atît mai eficientă cu cît gradul de metamorfozare este mai redus. Acizii humici extraşi din cărbuni constituie, de asemenea, un component deosebit de important al noroaielor de foraj. Avînd în vedere faptul că acizii humici au rolul de schimbători de ioni în sol (fapt care a condus la concentrarea anumitor elemente în cărbuni) s-au făcut încercări de îmbunătăţire a capacităţii lor de schimbători de ioni prin sulfonare, în vederea utilizării acestei proprietăţi în scopuri industriale. De asemenea, în pasta de pe plăcile acumulatorilor cu plumb acizii humici au un rol activant, mărind eficienţa utilajului şi rezistenţa acestuia în timp. Tratamentul cărbunelui în mediu alcalin în cazul în care se acţionează cu soluţii de hidroxid concentrate şi cu agenţi oxidanţi poate duce la ruperea macromoleculei cărbunelui, rupere ce poate fi condusă la obţinerea unor substanţe aromatice, uneori chiar cu moleculă mică, de tipul acidului benzoic. Prin urmare, tratamentul cu hidroxizii alcalini poate constitui o nouă cale de obţinere a substanţelor chimice din cărbune.

Hidrogenarea cărbunilor în vederea conferirii de însuşiri de cocsificare. Diversele procedee de hidrogenare a cărbunilor nu constituie în exclusivitate metode de obţinere a ţiţeiului sintetic din cărbuni; hidrogenarea poate fi folosită în cazul cărbunilor bruni şi a huilelor flambante şi pentru a le conferi însuşiri de cocsificare, prin formarea unui material sintetic similar huilelor de cocs. Lucrări de acest fel au efectuat cercetătorii sovietici prin tratarea cărbunilor la presiune medie cu hidrogen, la 573...673 K, în vederea obţinerii unui cărbune sintetic. Alte hidrogenări de acest tip, de data aceasta la presiune normală, s-au efectuat prin tratarea la 473...573 K cu bitumene, în vederea obţinerii pe această cale din cărbuni bruni, a unor huile cocsificabile. Astfel de încercări au fost făcute şi de laboratorul de combustibili din Institutul Politehnic Bucureşti pentru cărbuni româneşti şi au fost încununate de succes. Toate experimentările de acest tip sînt în fază de laborator sau pilot. Trecerea lor la scară industrială este condiţionată de evoluţia viitoare a deficitului de huilă cocsificabilă, pe de o parte, şi a necesarului de cocs metalurgic pe de altă parte. Această metodă constituie o rezervă de bogăţie a bazei de materii prime indigene pentru industria de cocs. Hidrogenarea mai poate fi făcută şi cu substanţe donoare de hidrogen ca tetralina, decalina etc., în scopul obţinerii de produse chimice din cărbune. Încercările de laborator de acest tip se pot dezvolta la scară industrială funcţie de necesităţile şi utilizările unor astfel de produse.

CHIMIZAREA GAZELOR NATURALE, ansamblul tehnologiilor care permit obţinerea unor compuşi chimici din gaze naturale. Compoziţia gazului natural variază, în funcţie de proveniență, în limite foarte largi: 42—99,5% metan 0,1—20% etan, 0,1—12% propan, 0,1—3% butan, 0,1—7% pentan, 0,1—18% dioxid de carbon, 0,2—57% azot, 0,001—2% heliu, 0,1—16% hidrogen sulfurat, procente în greutate.

Gazele naturale au căpătat o importanţă mare nu numai ca sursă de energie ci şi ca materie primă de bază în petrochimie. La nivelul anului 1982 rezervele mondiale de gaze naturale erau estimate la 64 329 miliarde m^3, din care 13 018 miliarde m^3 rezerve certe. Prognoza cererii şi ofertei potenţiale de gaze naturale, pe plan mondial, în ipoteza creşterii moderate a preţului ţiţeiului este redată în tabelul 1. În cazul creşterii

Tabelul 1

Prognoza cererii şi ofertei de gaze naturale, pe plan mondial (estimat în 1982)

	1980	1990	2000	Ritm anual de creştere, %	
	hexajoul			1990/1980	2000/1990
Cererea de gaze naturale	54,9	78,5	95,2	3,64	1,95
Oferta de gaze naturale	55,9	83,3	94,5	4,07	1,27

rapide a preţului ţiţeiului se estimează că atît cererea cît şi oferta de gaze naturale va fi mai mare cu 6—13%. **C. g. n.** presupune purificarea prealabilă de gazele care nu sînt hidrocarburi, urmată de separarea pe componenţi a hidrocarburilor. Metanul prezintă cea mai mare importanţă pentru chimizare prin diversitatea produselor chimice care se pot obţine din el. După separarea metanului, ceilalţi constituenţi — hidrocarburi C_2—C_5—, cunoscuţi ca gaze naturale lichide NGL, pot fi utilizaţi direct ca materie primă în petrochimie sau pot fi separaţi în etan şi propan. Gaze petroliere (fig. 1) lichefiate LPG:

Metanul

Metanul constituie sursa unei largi game de produse (fig. 2). În prezent, se dezvoltă pe plan mondial tehnologii chimice ce pleacă de la metan, care constituie o replică a crizei mondiale de ţiţei. Un procedeu modern, elaborat în S.U.A va permite conversia metanului la etan, etenă, acetilenă şi alte hidrocarburi, cu un randament, raportat la metan de cca 85%. Procedeul se bazează pe reacţia dintre metan, şi clor, la 1530°C, urmată de o răcire extrem de rapidă (cîteva milisecunde), a produselor de reacţie, pe schimbătoare de căldură plasate în interiorul reactorului. Mărind raportul între metan şi clor ca şi temperatura şi presiunea reacţiei se favorizează obţinerea etenei, în detrimentul etanului. Acidul clorhidric rezultat în proces, se transformă în clor şi se recirculă alături de metan şi clorul nereacţionat. Acest proces ar putea deschide noi perspective în chimia organică de bază. Se dezvoltă, totodată, obţinerea, separarea şi purificarea gazului de sinteză ca şi chimizarea în continuare a acestuia

Gazul de sinteză, din metan se obţine prin reformarea cu abur, realizată catalitic, şi oxidarea parţială (folosită prima dată la combustibili grei), care se poate realiza necatalitic (Texaco, Shell) sau catalitic (ONIA—GEGI, Montecatini, Koppers-Totzek). S-au dezvoltat procedee (Societé Belge de l'Azot, Tosol, ONIA), care combină cele două tehnici pentru a compensa necesarul de căldură la tratarea cu abur a metanului, prin căldura degajată la arderea parţială a metanului. Cîteva dintre compoziţiile tipice ale gazelor obţinute prin procedeele prezentate sînt redate în tabelul 2. Cantitatea de H_2 variază între 48—68%, CO : 10—45%, CO_2 : 2—20%. La combustia în aer, cînd se urmăreşte obţinerea unui gaz pentru sinteza amoniacului, conţinutul de azot este de 20—30% (v. şi *Amoniac*). Gazul de sinteză se poate separa pe componenţi: H_2, CO_2, CO, care se chimizează în continuare (fig. 3) sau se utilizează ca atare în diferite sinteze (fig. 4). *Hidrogenul*, după unii autori, unul dintre cele mai importante produse petrochimice, se obţine în prezent, preponderent prin reformarea gazelor naturale. Se întrebuinţează în proporţie de: 40—80% la fabricarea amoniacului, 5—17% la fabricarea metanolului, 7—40% în hidrogenări în procese de rafinării (hidrocracări, hidrodesulfurări), 3—9% în hidrogenări organice şi 1—8% diverse. *Dioxidul de carbon* se utilizează la sinteza ureei (Mitsui Toatsu Chemical deţine 1/3 din fabricaţia mondială) şi a melaminei. *Oxidul de carbon* se utilizează ca agent de carbonilare în diverse sinteze. *Gazul de sinteză* ca atare, se utilizează la obţinerea de alcooli superiori prin oxosinteză, la obţinerea olefinelor prin metoda indirectă: gaz de sinteză-parafine prin reacţii Fischer-Tropsch, olefine prin piroliză sau, prin metoda directă (Fischer-Tropsch modificat), pe catalizatori tip fier, modificaţi prin adaosul unor metale tranziţionale, sau mai nou (Mobil şi Union Carbide) pe zeoliţi de porozitate medie, impregnaţi cu fier, cobalt sau alte metale tranziţionale. Catalizatorii din această clasă favorizează formarea hidrocarburilor aromatice din gazul de sinteză, rezultînd o benzină cu cifră octanică ridicată şi o fracţie gazoasă bogată în olefine inferioare. Se dezvoltă, de asemenea, tehnologii noi de sinteză directă din gaz de sinteză a etilenglicolului, acidului acetic şi a dimetilformamidei (UCB S.A)

Tabelul 2

Compoziţia tipică a gazului de sinteză

	Reformare cu abur şi postcombustie în aer*	Oxidare parţială		Topsoe — SBA			
				Combustie în oxigen		Combustie în aer*	
	GN**	GN**	Benzină	GN**	Benzină	GN**	Benzină
% H_2	56—57	61	51	68,3	62,6	52,9	48,0
% CO	10—15	35	45	20,3	16,4	14,6	15,0
% CO_2	7—12	2—3	2—3	10,5	20,6	9,8	16,0
% N_2	22—23	0—1	0—1	0,2	0,1	22	20,3
% A	—	—	—	0,3	0,2	0,4	0,6
% CH_4	—	—	—	0,4	0,1	0,3	0,1

* Gaz destinat sintezei amoniacului.
** Gaze naturale.

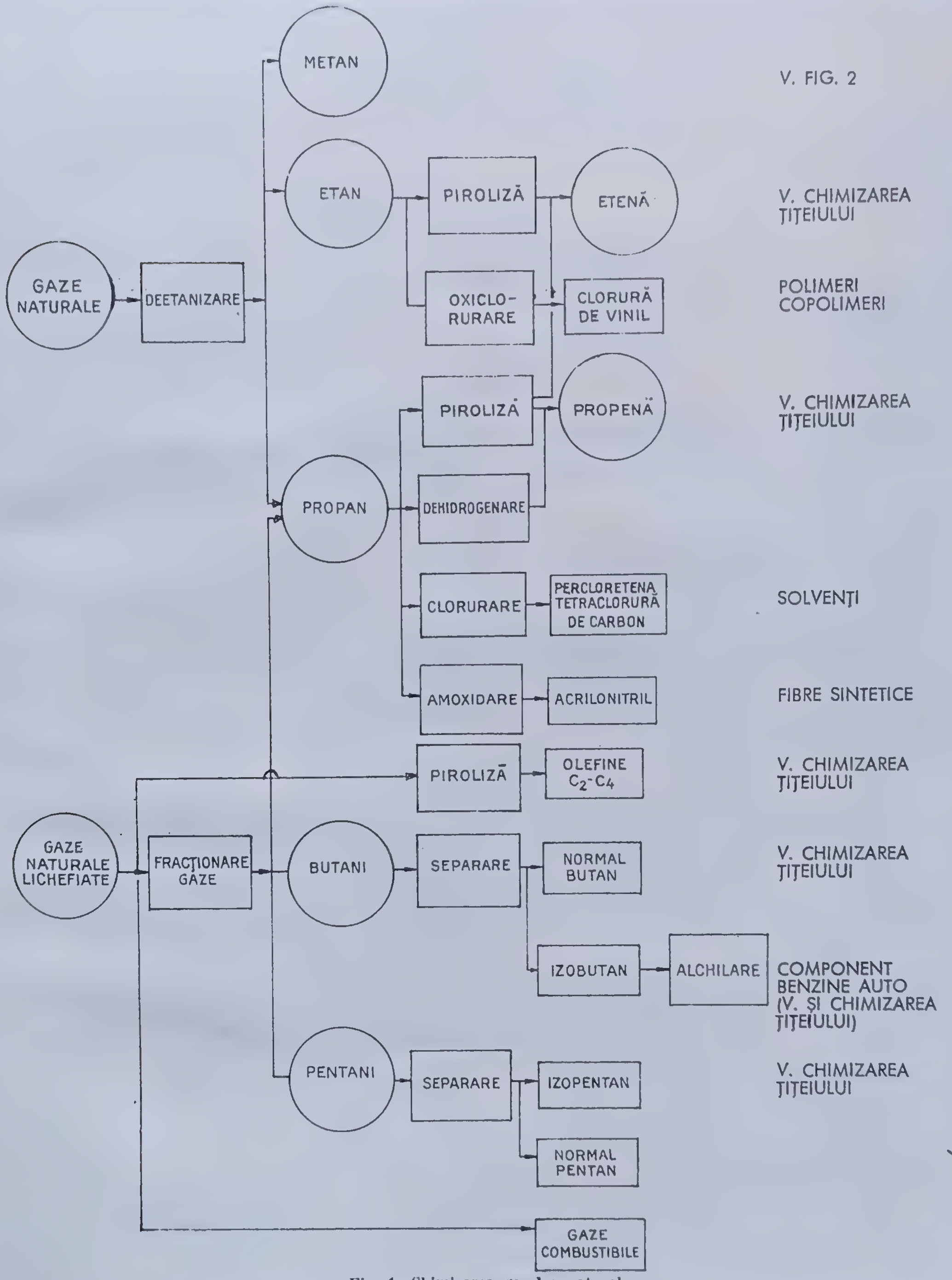


Fig. 1. Chimizarea gazelor naturale.

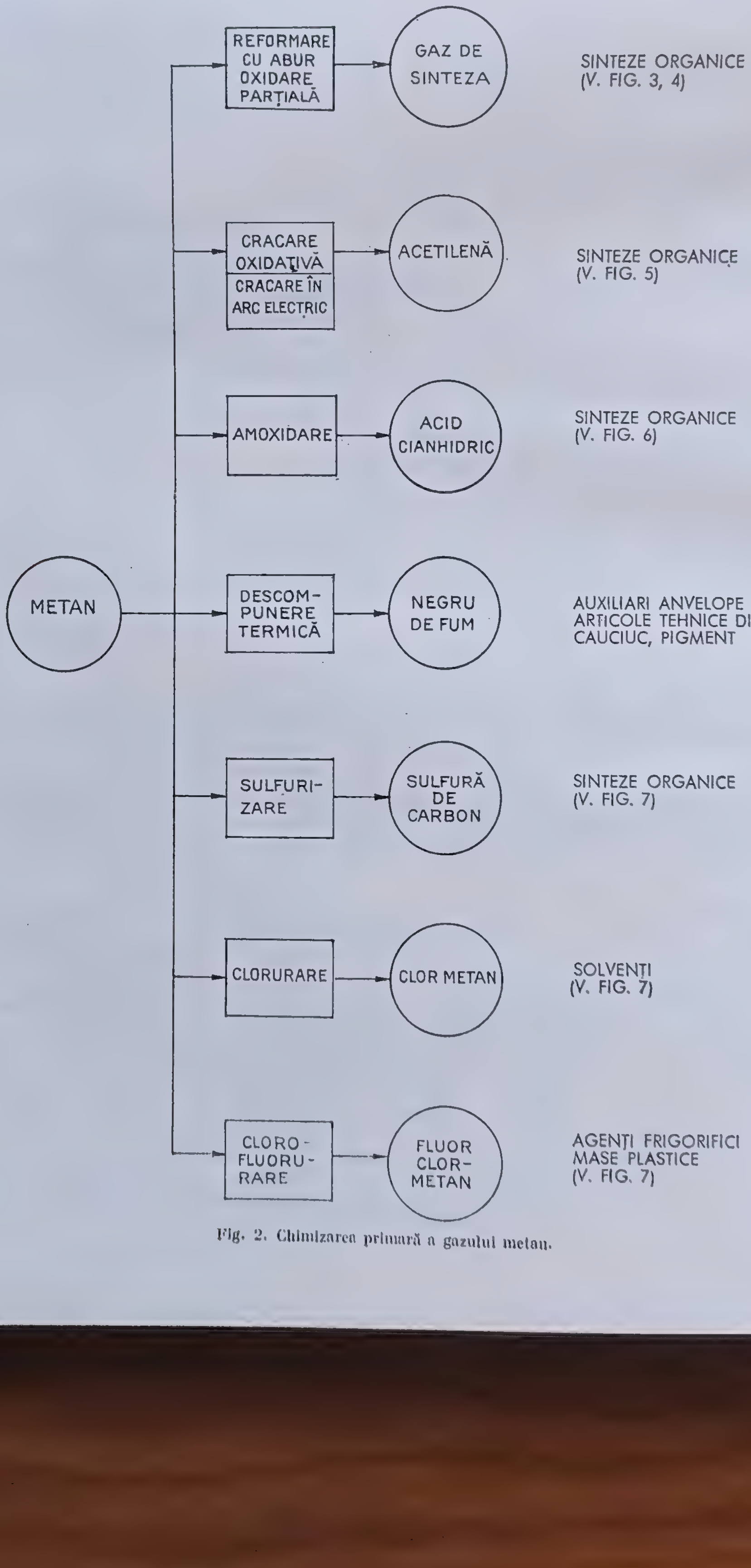


Fig. 2. Chimizarea primară a gazului metan.

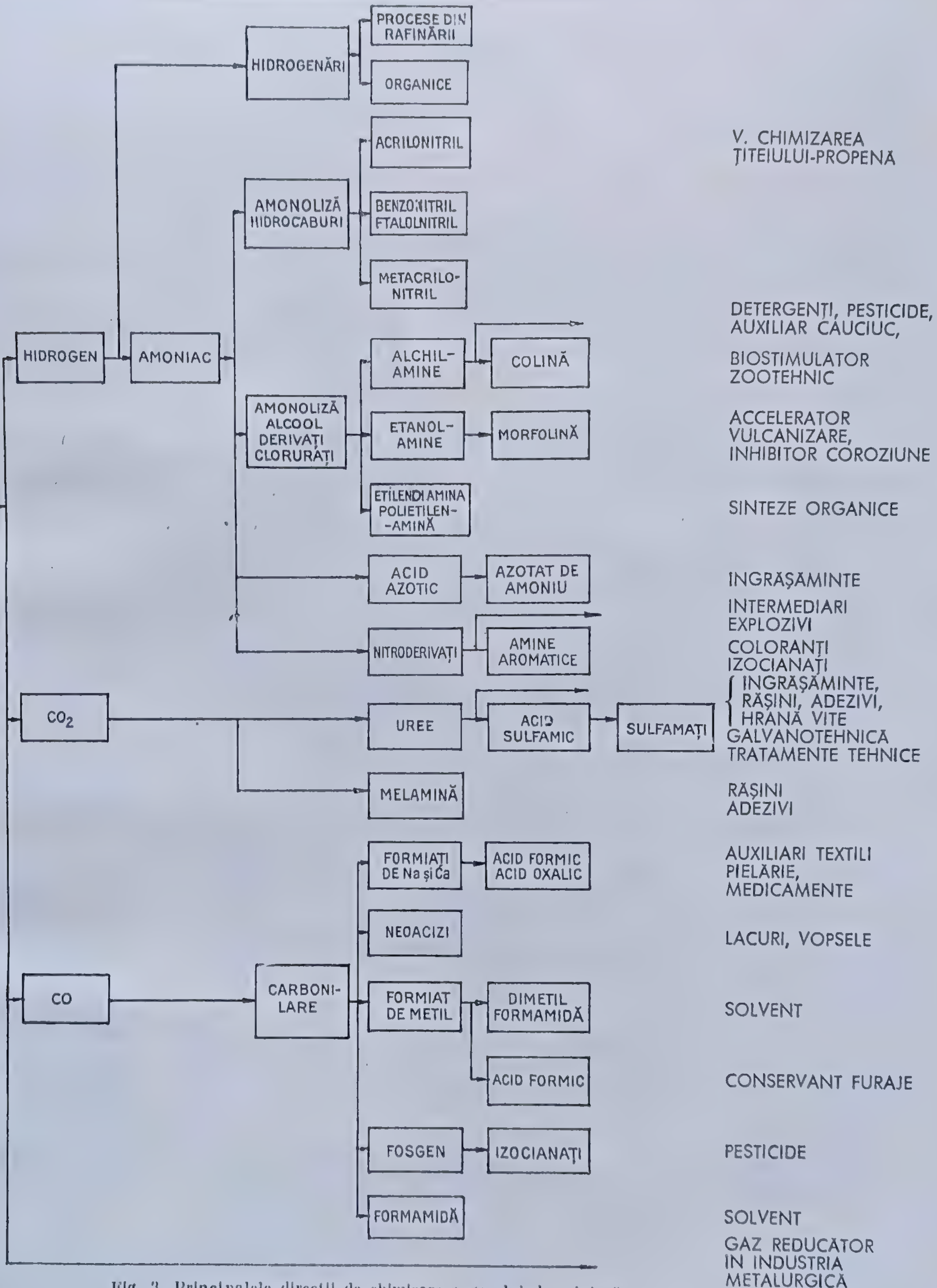


Fig. 3. Principalele direcții de chimizare a gazului de sinteză.

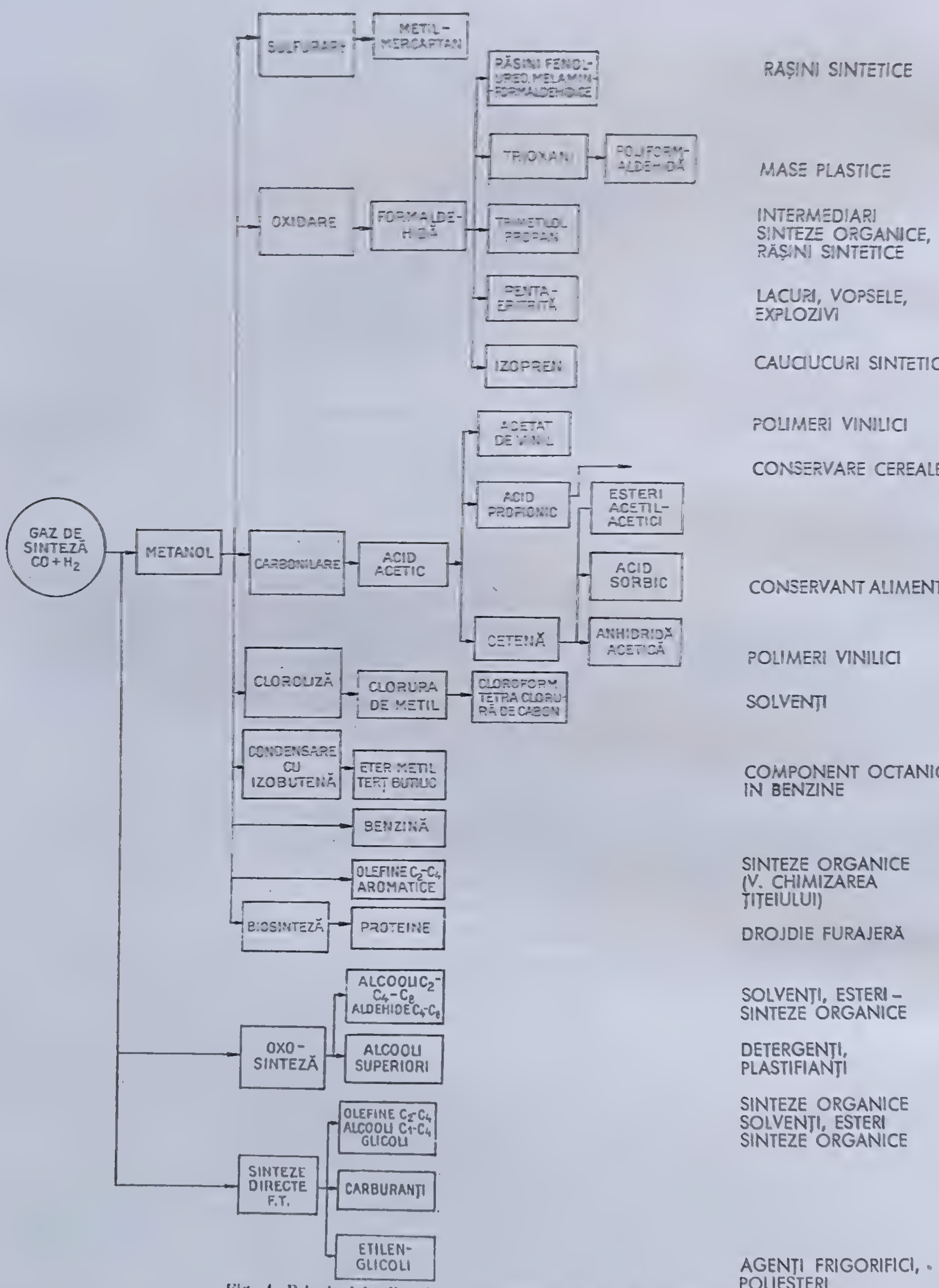


Fig. 4. Principalele direcții de chimizare a gazului de sinteză.

experimentat la fază pilot. Din oxid de carbon şi apă rezultă — via formiat de metil—acid formic (Leonard Process Co). Din gazul de sinteză, cu un raport H_2/CO de cca 2,2, se obţine, la presiuni de 50—450 bar şi temperaturi de 270 ... 410°C, *metanolul* (Commercial Solvent Co, I. G. Farben Industrie, Montecatini, Casale Foster Wheeler, Uzine Chimique de Mazingarbe, Chemico, Imperial Chemical Industries etc.). Metanolul este precursorul unei largi game de produse (fig. 4). Dintre tehnologiile moderne, în curs de dezvoltare, se menţionează procedeele de obţinere a olefinelor inferioare şi a hidrocarburilor aromatice folosind catalizatori zeolitici cu raportul $SiO_2/Al_2O_3 \geq 12$, promotaţi cu diferite metale. În funcţie de catalizator şi condiţiile de lucru se pot obţine olefine $C_2 - C_3$ între 40—78% greut. şi hidrocarburi aromatice C_8^+ cca 13% greut. (Mobil Oil Corp., BASF, Hoechst, Etil Corp). Tot pe catalizatori zeolitici selectivi se poate obţine benzină (Mobil), cu COR 90—100, formată din cca 21% hidrocarburi C_4, şi mai uşoare, şi cca 79% hidrocarburi C_5^+. Din metanol şi gaz de sinteză se poate obţine alcool etilic care, în continuare, se poate deshidrata la etenă. Din metanol printr-un proces continuu de fermentaţie pe anumite microorganisme se obţin proteine (S. CP-single Cell protein, Institutul Francez de Petrol, Imperial Chemical Ind.). În prezent dezvoltarea tehnologiilor care pleacă de la metan, urmăresc : tehnici de separare şi purificare a gazelor, noi sinteze pentru etilenglicoli, etanol, acid acetic, hidrocarburi, studiul catalizatorilor şi obţinerea gazului de sinteză (cercetare, proiectare, construcţii şi operare).

Metanolul poate fi utilizat şi drept depozitar de hidrogen, fiind mai uşor de transportat şi putînd fi apoi descompus în H_2 şi CO_2. *Acetilena*, din metan, gaze lichefiate şi gaze de rafinării, se obţine prin următoarele procedee : arc electric (Hüills, R.S. România) ; plasmă (WLP — Hoechst/Hüills) ; autoregenerativ (Wulf) ; autoterm (BASF, SBA, Montecatini, Hoechst HTP etc.). În tabelul 3, sînt prezentate, sintetic, principalele

Tabelul 3

Acetilenă (*a*) obţinută prin piroliza hidrocarburilor

Nr. crt.	Procedeul	Materia primă	Scurtă descriere a procedeului	Performanţe	Realizări industriale
0	1	2	3	4	5
	*Procedee în arc electric**				
1	HÜLLeS R.F.Grmania	Gaze lichefiate Gaze de rafinării Hidrocarburi (p.f. 200°C)	Viteză gaze 1 000 m/s, timp contact $2—3 \cdot 10^{-3}$ s. Temperatura reacţiei 1400...1500°C. Călire gaze cu apă la 150°C. Îndepărtare mecanică negru de fum, spălare cu ulei, comprimare gaze la 19 bar, separare *a* cu apă	*a* 97% Csp hidrocarbură : 2,53 t/t Csp energie electrică : 9,6 MWh/t. Conc. *a* în gaze 16% Produse la 100 t *a* : 45 t C_2H_4, 60 t negru de fum, 30,6 t H_2, 16 t ulei uşor	11 instalaţii în S.U.A., Europa de Vest şi Japonia. Cea mai mare instalaţie în R. F. Germania cu capacitate 130 000 t/an *a*, 60 000 t/an etenă şi $400 \cdot 10^6$ m³ H_2
	Procedee în plasmă				
2	W.L.P.HOECHST-HÜLLS (WLP-piroliza H_2 în arc) R. F. Germania	Metan-Ţiţei	Injectare hidrocarbură în H_2 încălzit la 3000...4000°C în arc electric (30—65% din H_2 ionizează). Temperatura reacţiei 1000 ... 1700°C. Timp contact $1—4 \cdot 10^{-3}$ s Călire gaze cu quenchöl (reziduuri petroliere) la 300°C. Separare gaze	*a* 98,8% Csp benzină-ţiţei : 1,92—3,67 t/t Csp. energie electrică : 9,30—1,05 MWh Conc. *a* în gaze % vol. 10,8—14,8 $a/C_2H_4 = 1,05—2,4$ η% greut. $(a + C_2H_4)$: 54—78 Alte produse la 100 t *a* : 100—130 kg/t H_2, 100—130 kg/t quenchöl + 20% negru de fum	Neindustrializat
	Procedee autoregenerative				
3	WÜLF R.F.Germania	Etan-benzină (H/C=2, p.f. 175°C)	Încălzire cuptor căptuşit cu cărămizi refractare, la 1400... 1500°C cu aer şi gaze reziduale. Cracare hidrocarbură, după purjare cuptor cu abur, la p = =0,5 bar sau în amestec cu abur. Timp contact 0,1 s. Spălare gaze, separare *a* cu DMF	Csp. etan-benzină : 3,31—4,54 t/t Abur/hidrocarbură : 2,3—3 t/t, C_2H_2/a : 1,5— —2,0 η % greut. *a* : 20,6-14,0 C_2H_2 : 30,9—28,0 $C_2H_2 + C_2H_4 = 51,5—42,0$	8 instalaţii în S.U.A., Brazilia, Europa de Vest. Capacitatea totală 280 000 t/an.

Tabelul 3 (continuare)

0	1	2	3	4	5
	*Procedee autoterme***				
4	BASF	Metan Gaze lichefiate Benzină ușoară	Procedeu autoterm într-o treaptă. Preîncălzire separată O_2 și hidrocarbură la : 650°C (CH_4)... ... 320°C (benzină). Temperatura reacției 1400... ...1500°C. Timp contact 1—3 · $\cdot 10^{-3}$ s. Călire gaze cu apă, spălare cu apă. Comprimare 8—10 bar, extracție cu NMP.	a = 99,8% Csp. CH_4-benzină 4,1—4,3 t/t Csp. O_2 4,9—4,3 t/t Csp.NMP 5 kg/t Csp. energie electrică 2,3 —2,1 MWh/t Csp. abur 4,5 t/t Conc. a în gaze, % vol. : 8,0—9,3 Produse la 100 t a : — Gaze reziduale mii m^3 8,5—7,6 — Negru de fum 50 kg/t	13 instalații în S.U.A., Europa de Vest și Japonia cu capacitate totală de cca 400 000 t/an.
5	BASF Bunker C (cu flacără imersată)	Țiței Reziduuri de distilare bogate în sulf. Reziduuri de vid	Procedeu autoterm într-o treaptă. Cracare hidrocarbură în flacără de O_2 imersată în hidrocarbură. Temperatura în reactor 250°C ; 9 bar. Călire gaze cu hidrocarbura din rezervor și apă. Spălare gaze cu dietanolamină. Separare a + + C_2H_4 prin condensare. Separare a cu NMP și metanol.	Csp. țiței 8,27 t/t Csp. O_2 (16 bar) 5,1 m^3/t a/C_2H_4 1/1,15% greut. Produse la 100 t/a — Gaz de sinteză 1030 m^3 — C^+_3 (35% C_3H_6) 130	O instalație la SISAS-Italia. Cap. 45 000 t/an a 55 000 t/an C_2H_4.
6	SBA (Soc. BELGE DE L'AZOT)	Metan Benzină ușoară Benzină ușoară	Procedeu autoterm într-o treaptă. Preîncălzire CH_4 și O_2 la 700°C. Temperatura reacție 1400 ... ...1500°C. Procedeu autoterm în două trepte. Introducere hidrocarbură preîncălzită și amestecată cu abur în gazul purtător (format prin arderea gazelor reziduale din proces). La ambele procedee: călire și spălare gaze cu H_2O, comprimare la 1—12 bar, extracție a cu amoniac lichid.	a 99,6% Csp. CH_4 : 3,85 t/t Csp. O_2 : 4,8 t/t Conc. a în gaze 8,1% vol. a/C_2H_4 : 1/3—2/1 η în a 35,8—18,1 % greut. $\eta(a + C_2H_4)$ 46,4—51,0 % grent. Conc. a în gaze: 10,4—8,6	5 instalații în S.U.A., Europa de Vest, Japonia, U.R.S.S., R. S. România. Cap. totală 130 000 t/an.
7	MONTE-CATINI	Gaze naturale bogate în CH_4	Procedeu autoterm într-o treaptă similar SBA dar la 4 bar și cu adaos, la hidrocarbură + O_2, de vapori de apă. Călire și spălare gaze de reacție cu apă, comprimare la 13 bar ; extracție a cu metanol la 0°C. Există și variante în două și trei trepte.	a 99% Csp. CH_4 : 3,99 t/t Csp O_2 ; 4,79 t/t Conc. a în gaze 8,5 % vol. η în a 22 % greut.	13 instalații în S.U.A., Europa de Vest, Japonia, U.R.S.S., R. S. Cehoslovacă și R. P. Ungară. Cap. totală 200 000 t/an.
8	HOECHST HTP (HTP piroliza la temp. ridicate) R. F. Germania	Metan Benzină ușoară Țiței (semiindustrial)	Procedeu autoterm în două trepte. Preîncălzire hidrocarbură la 200°C și introducere în gazul purtător încălzit la 2500°C, prin ardere gaze reziduale. Timp contact $2 \cdot 10^{-3}$ s. Călire gaze, cu ulei la 300°C, comprimare gaze, la 16 bar, separare a cu DMF.	a 98,8% ; C_2H_4 99,9%	O instalație în R.F. Germană. Cap. 85000 t/an $a + C_2H_4$ și o instalație în R. S. Cehoslovacă

* În R. S. România există un procedeu original (brevetat în țară și străinătate) de obținere a acetilenei prin cracare în arc electric a metanului și propanului, industrializat la capacitatea de cca 20 000 t/an, precum și un procedeu autoterm termooxidativ industrializat la capacități unitare de 33 000 t/an.

** Alte procedee autoterme: Union Carbide Chemicals, Phillips, Hydrocarb. Research ; Kureha (Japonia); Kobe Steal (Japonia); Grenenko (U.R.S.S.

procedee de fabricare a acetilenei. Încă din 1920 acetilena a stat la baza fabricării a numeroase produse petrochimice (fig. 5). Din 1960 acetilena, ca materie primă, a început să fie înlocuită cu etena, propena, butadiena — mai ieftine — la fabricarea de: acetaldehidă, acetat de vinil, clorură de vinil, alcooli oxo, acrilonitril, cloropren etc. Obținerea acetilenei la un preț competitiv cu olefinele inferioare, prin dezvoltarea pirolizei țițeiului (ACR și Dow) va putea duce la o redeșteptare a chimiei acetilenei (v. *Acetilenă, Chimizarea țițeiului*).

Acidul cianhidric se obține din metan, amoniac și aer sau oxigen (Andrussov), sau din metan și amoniac (Degussa). Acidul cianhidric stă la baza a numeroase sinteze (fig. 6).

Sulfura de carbon se obține din metan și sulf printr-un proces în două trepte. În prima treaptă se formează sulfura de carbon și hidrogen sulfurat, iar în treapta a doua sulfura de carbon se separă de hidrogenul sulfurat (procedeul Claus). Principalele produse obținute prin chimizarea sulfurii de carbon sînt prezentate în fig. 7.

Clormetanii — clorura de metil (clormetan), clorura de metilen (diclormetan), cloroformul (triclormetan) și tetraclorura de carbon (tetraclor metan) — se obțin prin clorurarea termică (proces important industrializat) și clorurarea fotochimică a metanului. Se obține un amestec de clormetani în rapoarte care se pot varia în funcție de raportul dintre clor și metan. Clorura de metilen — produsul cu dinamica cea mai mare de dezvoltare, se obține prin clorurarea clorurii de metil (procedeul Vulcan), care la rîndul ei se poate obține atît prin clorurarea metanului (cu un randament de cca 80% în anumite condiții de reacție) cît și prin clorurarea cu acid clorhidric a metanolului.

Fluorclormetanii se obțin din clormetani. Astfel, din cloroform și acid fluorhidric se fabrică clordifluormetan (fluorcarbon 22) și în continuare tetrafluoretena ; din tetraclorură de carbon și acid fluorhidric se obține triclorfluormetan (fluorcarbon 11) și diclordifluormetan (fluorcarbon 12).

Negrul de fum, în multiplele variante sub care se comercializează, se obține prin trei procedee de bază după care se și clasifică : două procedee de ardere parțială a gazelor naturale — negru de fum de canale (Channel) și de cuptoare (Furnace) — și un procedeu de cracare termică a gazelor naturale (Thermal).

Componenții C_2—C_5

Se pot folosi ca atare drept materie primă pentru piroliză. De obicei însă, se separă pe componenți, etanul și propanul se folosesc, în cea mai mare parte, la piroliză, butanii se supun chimizării, iar pentanii, după separare și izomerizare se chimizează ca izopentan (fig. 1) (v. și *Chimizarea țițeiului*).

Etanul poate fi utilizat ca atare la obținerea *clorurii de vinil*, printr-un proces combinat (Transcat), de clorurare, oxiclorurare și dehidroclorurare.

Propanul, mai reactiv decît etanul, are mai multe utilizări ca materie primă petrochimică : *nitropropanii* se obțin prin nitrarea propanului cu acid azotic. Se obține un amestec complex de nitroderivați (nitropropani, nitroetan, nitrometan) ceea ce limitează fabricația industrială.

Percloretena se obține prin clorurarea termică a propanului.

Acrilonitrilul, din propan, s-a studiat ca o alternativă a procesului care pleacă de la propenă. Procesul nu s-a impus industrial (se obține un randament de 60% față de 85% obținut la amonoliza propenei).

Propena prin dehidrogenarea propanului (Catofin, Houdry, Catadiene) poate apărea ca o alternativă în cazul în care necesarul va fi mai mare decît cel asigurat de instalațiile de piroliză și din rafinării. În 1983, la Morelas (Mexic), s-a dat în exploatare o instalație de fabricare a propenei prin dehidrogenarea catalitică a propanului (procedeul Catofin), cu capacitatea de 350 000 t/an.

Butanii se folosesc, ca atare sau în amestec cu propanul (LPG), la obținerea *acidului acetic*. În S.U.A., cel mai important proces de obținere a acidului acetic constă în oxidarea catalitică în fază lichidă a butanului (v. și *Acid acetic*). Procesul poate fi astfel condus încît produsul secundar major să fie metiletilcetona (v. *Chimizarea țițeiului*). *Anhidrida maleică*, se poate obține prin oxidarea *n*-butanului. Procesul nu s-a impus industrial datorită performanțelor deocamdată necompetitive cu cele obținute la oxidarea benzenului sau a butenelor. *Normal- și izobutenele* se obțin prin dehidrogenarea *n*, respectiv izobutanului (v. *Chimizarea țițeiului*).

Izopentanul se utilizează la fabricarea izoprenului (v. *Chimizarea țițeiului*).

C.g.n. *în R. S. România*

Țara noastră dispune de gaze naturale cu un conținut de peste 99% metan. Primele preocupări privind **c.g.n.** datează de la începutul secolului nostru, România deținînd unele priorități europene în fabricarea negrului de fum prin procedeul canalelor (1935) și al amoniacului (1936, procedeul Fauser), precum și priorități mondiale cu instalația de obținere a formaldehidei prin oxidarea metanolului (1941). În continuare și în concordanță cu tendințele existente pe plan mondial s-au dezvoltat combinate de chimizare a gazului metan, gradul de chimizare a acestuia, față de total gaze naturale extrase, fiind în continuă creștere.

La nivelul anului 1983 gradul de chimizare a metanului, față de total extras, reprezenta cca 20%, iar la nivelul anului 1985 acest procent va fi de cca 22%. Structura consumului de gaz metan chimizat în țara noastră este prezentată în tabelul 4. Dezvoltarea industriei petrochimice pe bază de metan a avut în vedere realizarea unor complexe integrate tehnologic și energetic prin includerea în profil atît a instalațiilor care să asigure echilibrarea bilanțurilor tehnologic și energetic ale elementelor primare, prin producerea și consumul de CO, CO_2 și H_2 (de exemplu metanol, amoniac, acetilenă, acizi organici, alcooli oxo, uree, fosgeni etc.), cît și a instalațiilor care prelucrează produsele obținute în instalațiile anterioare la : acid azotic, fertilizanți, monomeri și polimeri, aldehide, anhidride, alcooli superiori, esteri și alți intermediari și produse finite. Tehnologiile care se găsesc în prezent la fază industrială, industrial-experimentală sau cercetare, includ majoritatea proceselor din fig. 1—7. Industria chimică a utilizat, din 1945 în medie 100 de procese majore. În fiecare an unele procese au dispărut și altele s-au adăugat, dar nivelul general a rămas același. Se apreciază că în viitor 31—40% din procesele existente vor fi înlocuite cu procese via gaz de sinteză, care creează totodată și o oarecare independență față de materia primă de bază deoarece se poate obține atît din gaze naturale cît și din fracții petroliere și cărbune.

Tabelul 4

Structura consumului de gaz metan chimizat în R.S. România (1983)

Produsul	Consum CH_4, %
Amoniac	79,4
Metanol	8,1
Acetilenă	7,5
Negru de fum	2,7
Alcooli oxo	1,0
Acid cianhidric	0,6
Produși fluoroclorurați	0,4
Sulfura de carbon	0,3

Bibl. : Lewis, F., Hatch și Sami Matar, *Hydrocarbon Processing* nov., 1977, p. 349 ; Craig, R. G., White, E. A., în *Hydrocarbon Processing*, nr. 12, 1980, p. 111 ; Rao, V.U.S., Gormley, R. J. în *Hydrocarbon Processing*, nov. 1980. *** *European Chemical*

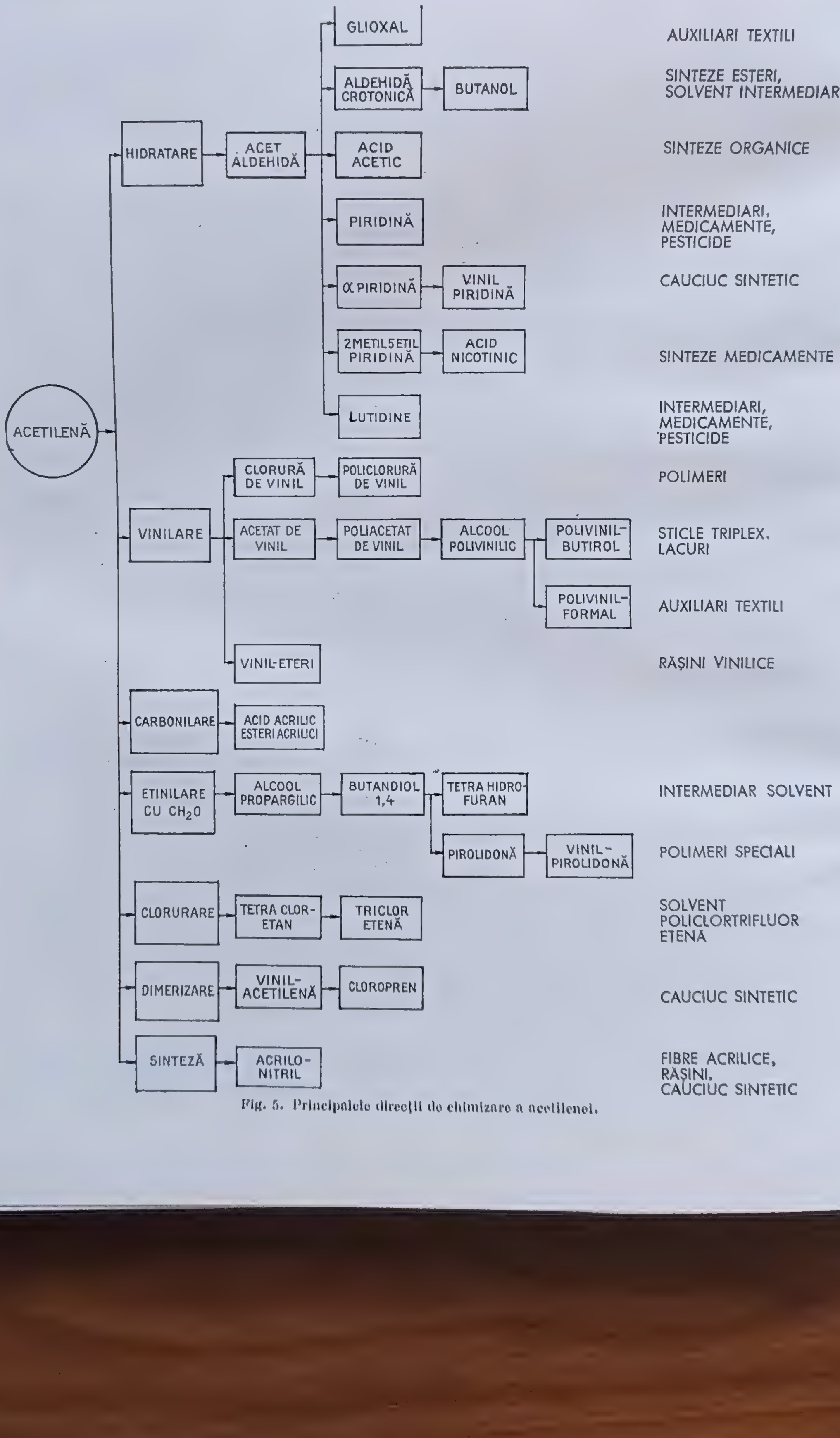


Fig. 5. Principalele direcții de chimizare a acetilenei.

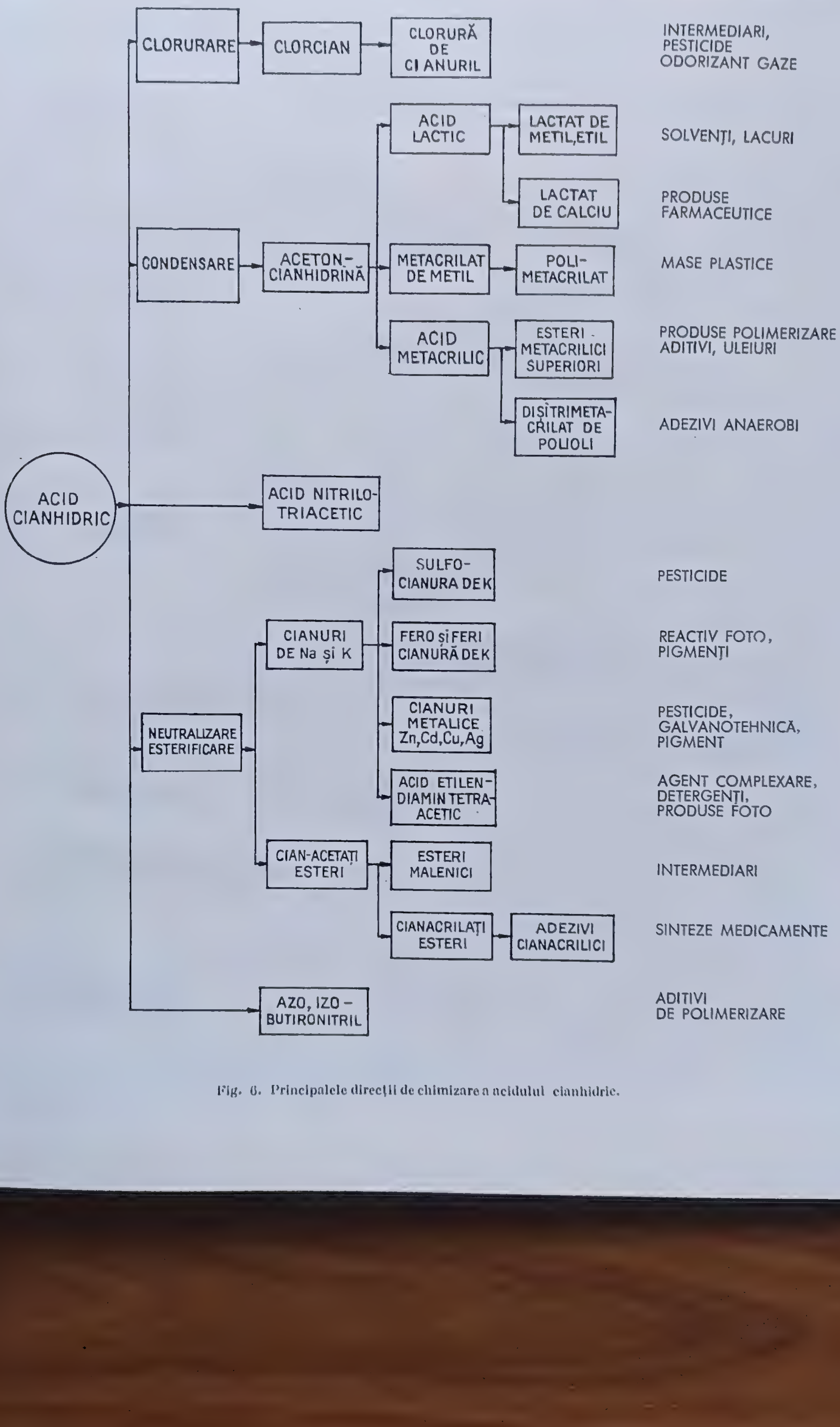


Fig. 6. Principalele direcții de chimizare a acidului cianhidric.

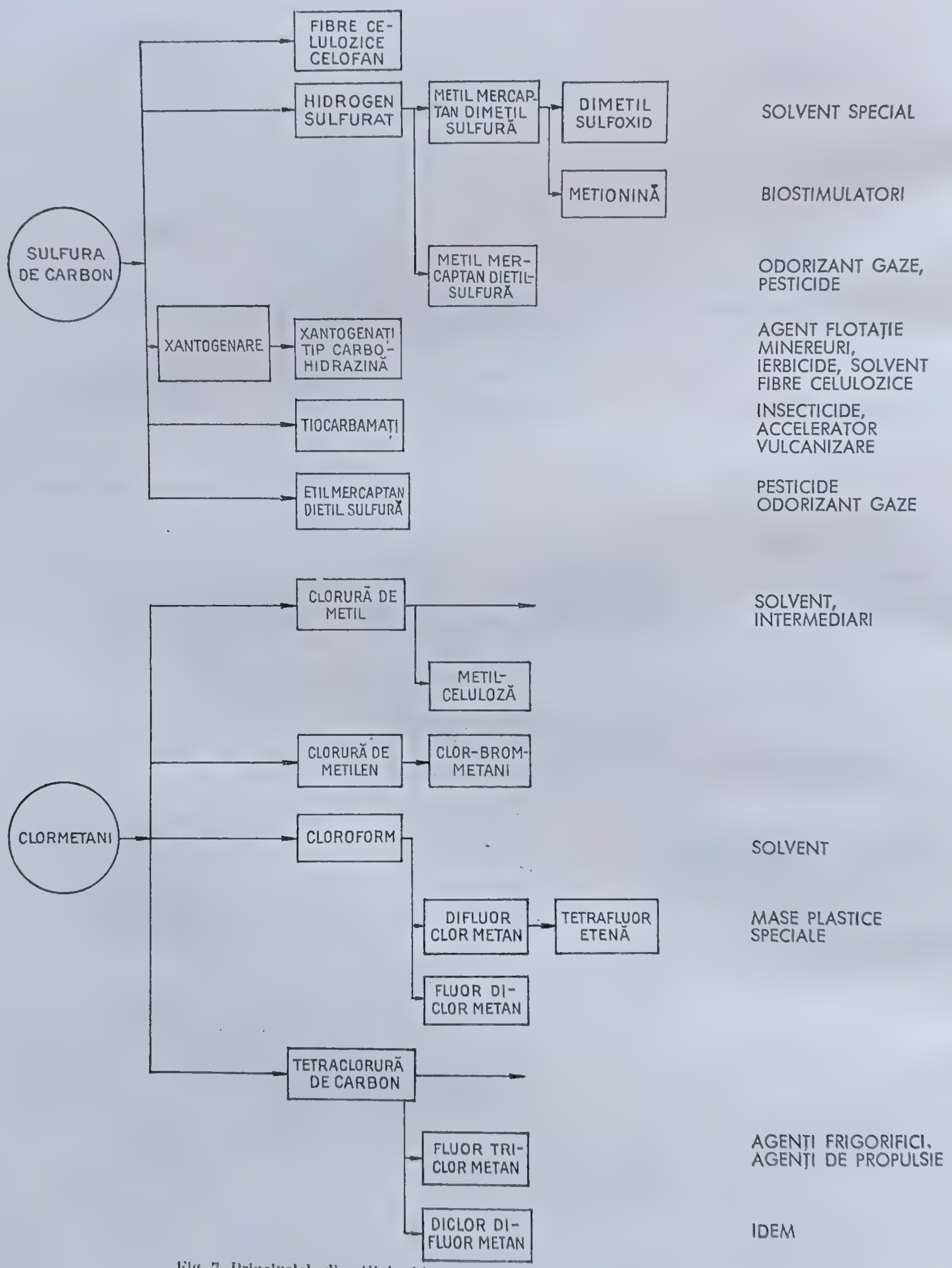


Fig. 7. Principalele direcții de chimizare a sulfurii de carbon și a diclormetanilor.

News, mai 1981, p. 16; *** *Chemical and Engineering News*, iun. 1981; p. 23; *European Chemical News*, 38, nr. 1018, febr. 1982, p. 21; *Himiceskaia promîşlenost*, nr. 7, 1982, p. 51—52; Suciu, Gh. C., *Progrese în prelucrarea hidrocarburilor*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984; Zamfir, Stancu ş.a., în *Rev. de Chim.*, 35, nr. 8, 1984, p. 677; Şerban, S., în *Rev. de Chim.*, 35, nr. 8, 1984, p. 683.

CHIMIZAREA LEMNULUI, ansamblul tehnologiilor care permit obţinerea unor compuşi chimici din lemn. Lemnul constă dintr-o serie de substanţe organice polimere naturale, alcătuite din carbon, hidrogen, oxigen şi mai rar azot, care se separă sub forma unor componenţi chimici individuali sau grupaţi. Componenţii principali ai lemnului sînt celuloza, hemicelulozele şi lignina (tabelul 1). Procentul cel mai ridicat de celuloză se înregistrează la conifere, pentru care s-a stabilit ordinea crescătoare: molid-brad-pin, foioasele avînd un conţinut mai scăzut de celuloză.

Principalul beneficiar al masei lemnoase îl constituie industria de celuloză. Celuloza este apoi utilizată la fabricarea hîrtiilor de cele mai variate sorturi, a fibrelor artificiale, pelicule, lacuri şi explozibili. În prezent, alături de celuloză şi derivaţii săi, prin c. l. se obţin o seamă de produse extrem de utile ca: drojdii furajere, furfurol, răşini, terebentină, uleiul de tall, dimetilsulfură, dimetilsulfoxid, acetonă, produse fenolice, gudroane, cărbune etc. prezentate în fig. 1. Exceptînd industria de celuloză, sînt cunoscute următoarele grupe de procedee de valorificare chimică a biomasei forestiere:

— procese de extracţie pentru obţinerea uleiurilor eterice şi a substanţelor tanante;

— gazificarea lemnului pentru obţinerea de gaz sărac din care se poate sintetiza metanolul;

— tehnologii de transformare termocatalitică a lemnului în vederea obţinerii de derivaţi uleioşi similari ţiţeiului;

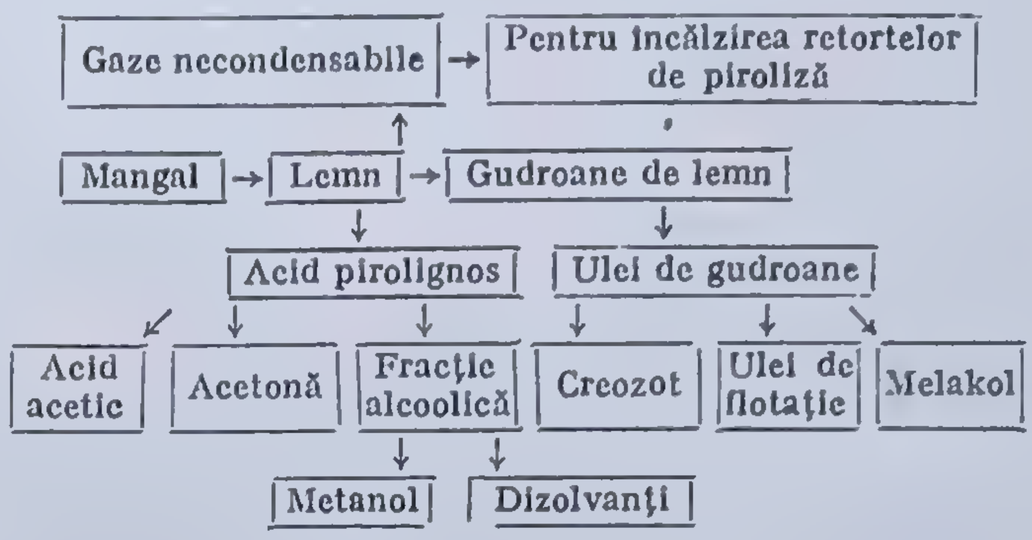
— procedee de piroliză a lemnului cu obţinere, în principal, de cărbune de lemn (mangal) şi în secundar, de ape piroligneoase, respectiv de acid acetic, metanol, acetonă, gudroane etc.;

— procedee de hidroliză acidă pentru scindarea celulozei şi hemicelulozelor, în monozaharide, cu prelucrare ulterioară prin fermentare alcoolică sau prin transaminare la drojdie furajeră.

Dintre procedeele amintite, sînt folosite curent şi în ţara noastră, piroliza şi hidroliza.

Piroliza

Se realizează prin încălzirea lemnului în absenţa sau prezenţa unor cantităţi limitate de aer şi are ca rezultat obţinerea de amestecuri de gaze, lichide organice şi reziduuri solide. Raportul dintre fazele gazoasă, lichidă şi solidă poate fi variat, modificînd temperatura, conţinutul de oxigen şi instalaţia folosită pentru piroliză, precum şi natura masei lemnoase. Prin prelucrarea fracţiilor care rezultă la piroliza lemnului rezultă un complex de substanţe:



Tabelul 1

Limitele praetice de variaţie a compoziţiei chimice a principalelor specii lemnoase mai răspîndite în pădurile din ţara noastră (%)

Specia	Celuloză	Lignină	Pentozani	Polizaharide uşor hidrolizabile	Polizaharide greu hidrolizabile
Brad	48—55	30—33	6—10	9—15	50—55
Molid	49—57	27—33	10—11	10—11	54—63
Pin	52—55	27—29	13—16	13—16	47—55
Fag	45—50	21—25	15—20	15—20	43—62
Mesteacăn	45—48	19—23	20—22	20—22	43—46
Stejar	42—45	23—27	15—21	15—21	45—62
Plop	47—53	18—24	14—21	14—21	44—53
Tei	52—56	19—21	13—16	13—15	—
Salcie	46—54	22—29	16—17	14	—

Produsele rezultate din procesul de piroliză diferă în funcţie de condiţiile de desfăşurare a acestuia.

Rolul cel mai important îl are temperatura. La 170 ... 270 °C se formează gaze (oxid şi dioxid de carbon, cantităţi mici de vapori condensabili care conţin acid acetic şi metanol) şi cantităţi însemnate de gudroane. În domeniul de temperaturi 270 ... 280°C formarea acidului acetic, a metanolului şi a gudroanelor atinge valoarea maximă; totodată începe producerea de hidrocarburi. În intervalul de temperatură 280 ... ... 400°C are loc carbonizarea lemnului, iar formarea hidrocarburilor ajunge la un punct maxim.

Procesul de carbonizare continuă şi peste această temperatură, avînd loc o creştere a conţinutului de carbon din mangal. Astfel, dacă mangalul obţinut la temperatură de pînă la 380°C are un conţinut de carbon de cca 78%, acesta creşte la 84% cînd piroliza se efectuează la temperatura de 400 ... 500°C, ajungînd la procentul maxim de 91% la 700 ... 900°C. Natura masei lemnoase influenţează procesul de piroliză, determinînd randamente diferite în produşii de reacţie (tabelul 2). Procesele termice de carbonizare s-au realizat la început în boceşe, treptat trecîndu-se la sisteme de carbonizare discontinuă sau continuă. Randamentele de piroliză sînt mult influenţate de tipul de instalaţie folosită pentru piroliza lemnului (tabelul 3).

Se constată că sistemul de carbonizare în boceşe este cel mai puţin eficient, fiind tot mai puţin utilizat, deoarece nu realizează recuperarea componentelor gazoase şi lichide. Prin realizarea pirolizei în retorte, se obţin cantităţi mai mari de mangal şi în acelaşi timp se recuperează produsele de distilare. Cel mai eficient atît din punct de vedere al recuperării tuturor substanţelor rezultate la piroliză cît şi din punctd de

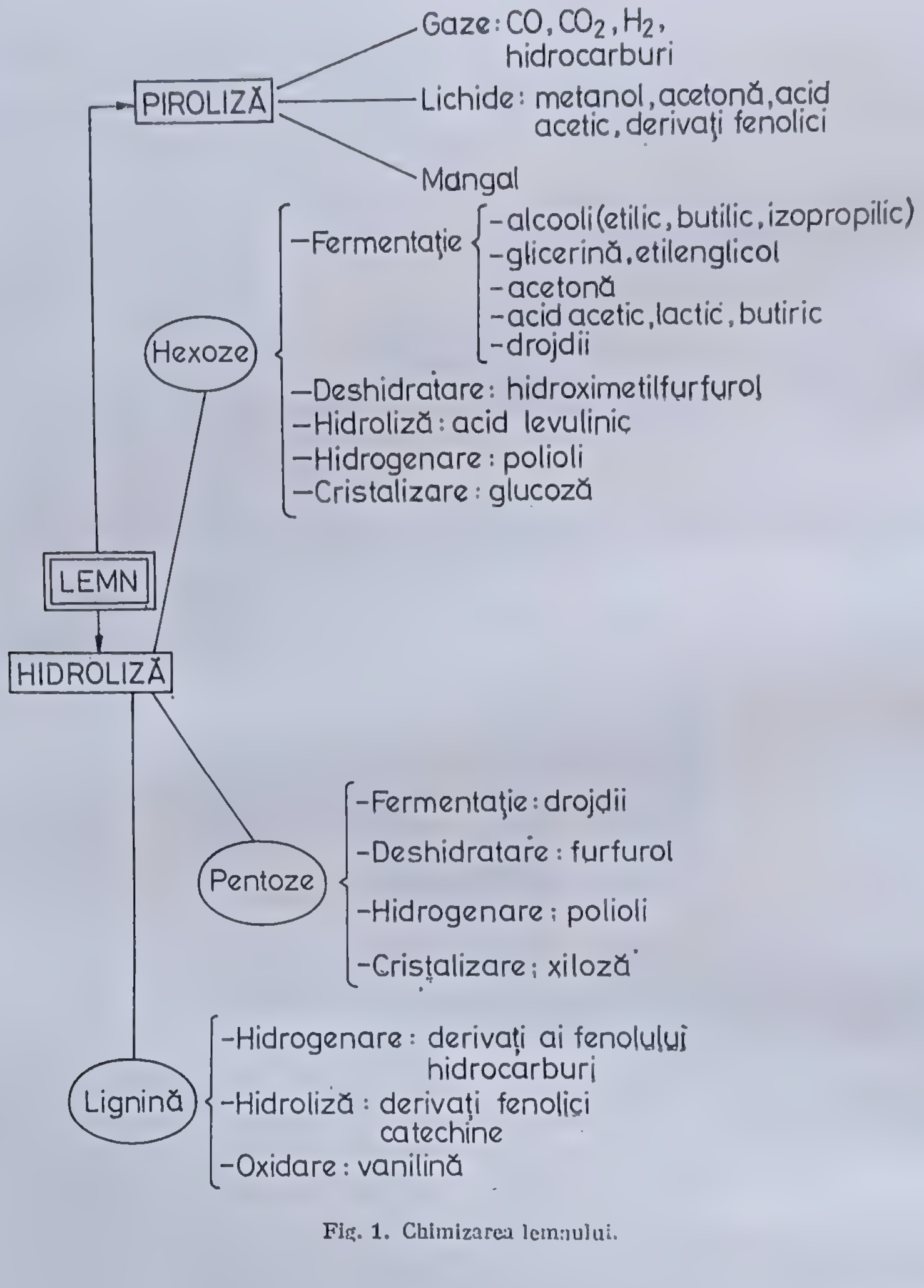


Fig. 1. Chimizarea lemnului.

Tabelul 2

Randamentul produşilor de reacţie de la piroliza diferitelor specii de lemn (l)

Produşi	Pin	Molid	Mesteacăn	Fag
Mangal	37,8	37,8	31,8	35,0
Apă	22,3	25,7	27,8	26,7
Gaze	14,7	14,0	14,0	15,8
Acid acetic	3,5	3,2	7,1	6,0
Metanol, acetonă, acetat de metil	10,8	15,8	16,1	14,0

Tabelul 3

Efectul procedeului de carbonizare asupra principalilor indici tehnico-economici

Modul de carbonizare	Producţia de m³ masă lemnoasă*				Necesarul de energie kcal/m³
	Mangal kg	Metanol kg	Acid acetic kg	Gudroane kg	
Carbonizare în bocşe	130	—	—	—	1 500 000
Carbonizare discontinuă	190—200	12—14	40—42	60	600 000
Carbonizare continuă	190—200	13—15	49	60—70	140 000

* Toate datele se referă la prelucrarea lemnului de fag.

vedere energetic sînt procedeele continuui. Carbonizarea lemnului se face în retorte de oţel în absenţa aerului. Procesul este pornit prin aport de căldură din afară pînă cînd începe reacţia exotermă. Consumul suplimentar de combustibil este compensat deplin prin randamentele mai bune în mangal şi produse de distilare. Gazele şi vaporii care se dezvoltă în timpul procesului de carbonizare trec printr-un sistem de răcire unde condensează un distilat acid, gudrunos, de culoare brună — acidul pirolignos. Gazele necondensabile se folosesc pentru încălzirea retortei. În cele mai vechi tipuri s-au folosit retorte cu o capacitate de încărcare de 1,0 şi 2,5 şi chiar 10 m³ masă lemnoasă. Ulterior s-a dezvoltat procedeul Reichert care pe lîngă faptul că utilizează retorte cu capacitate mai mare (40 m³) realizează încălzirea fără aport de căldură din exterior, ci direct cu gazele de carbonizare. Prima încercare de introducere a carbonizării continue a fost făcută de Gröndal, a cărui instalaţie constă într-o cameră de carbonizare de cca 100 m lungime împărţită în cinci secţiuni, străbătute de vagonetele cu lemn.

O importantă îmbunătăţire o aduce procedeul SIFIC (Întreprinderea Lambiotte — Franţa) în cadrul căruia carbonizarea se desfăşoară perfect continuu, într-o retortă construită în formă de furnal. Acest sistem permite să se recupereze căldura de răcire a mangalului, prin folosirea gazelor fierbinţi în contracurent cu lemnul care înaintează de sus în jos. Dintr-un m³ de lemn de fag se obţin 195 kg mangal, 49 kg acid acetic (în acid pirolignos) şi 13 kg fracţie alcoolică.

Pentru valorificarea deşeurilor de lemn, în S.U.A. s-a pus la punct procedeul Badger-Stafford, procesul desfăşurîndu-se în retorte.

Principalul produs obţinut în urma distilării uscate a lemnului este mangalul. Randamentul în mangal este mai scăzut în cazul prelucrării foioaselor, decît a răşinoaselor; în timp ce randamentul în acid acetic, metanol şi acetonă este mai ridicat (tabelul 2). Prin creşterea temperaturii de carbonizare se măreşte conţinutul de carbon al mangalului, în schimb scade corespunzător randamentul (tabelul 4).

Mangalul comercial din lemn conţine 80% carbon, 1—3% cenuşă şi 12—15% substanţe volatile. Din cauza scăderii puternice a randamentului la temperaturi mai mari de 400°C, producerea mangalului la temperaturi mai ridicate nu prezintă interes. Conţinutul de cenuşă al mangalului este în funcţie de temperatura la care se conduce procesul, precum şi în funcţie de tipul de lemn. Calitatea mangalului este de asemenea determinată de temperatura de carbonizare. Astfel, temperatura de aprindere a mangalului creşte cu temperatura de carbonizare. În principal mangalul se utilizează în metalurgie (industria cuprului, nichelului, aluminiului, bronzului, a oţelului etc.) şi în industria chimică (obţinerea sulfurii de carbon, carburii de calciu, cianurii de sodiu, cianurii de potasiu, oxidului de carbon etc.).

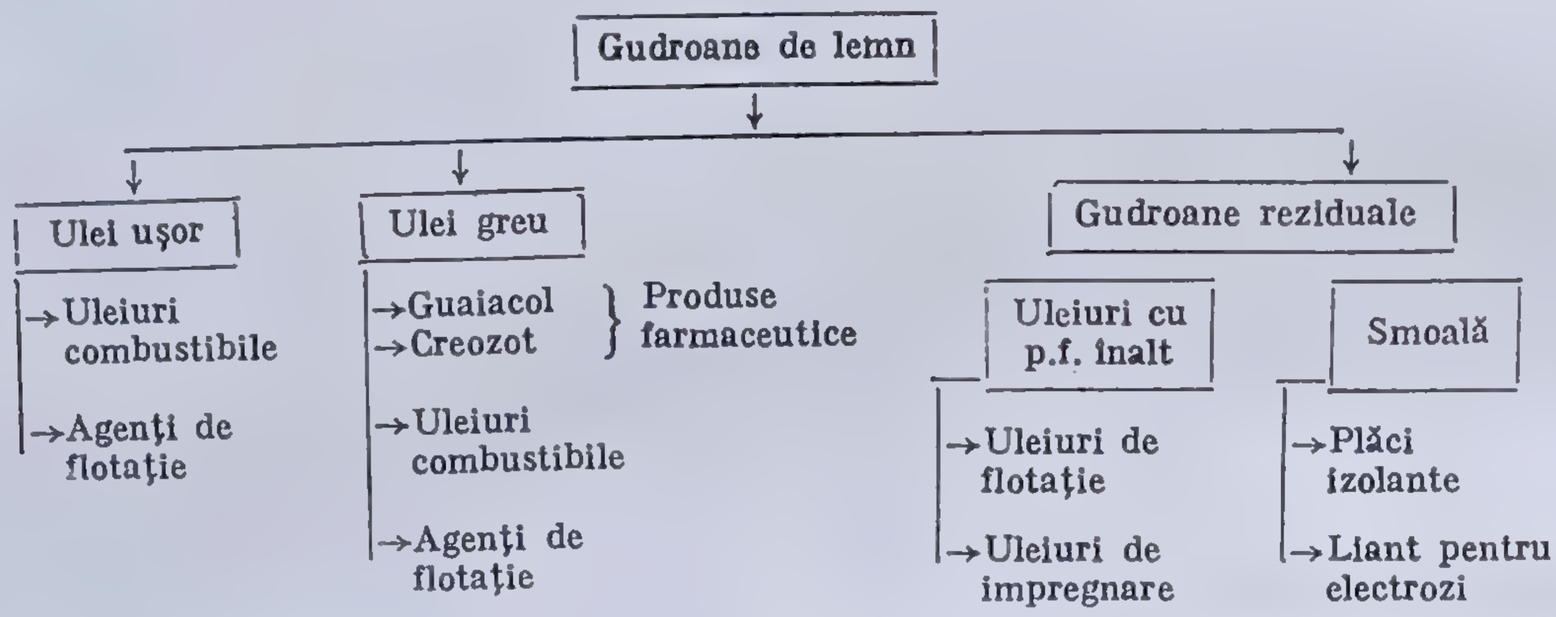
Tabelul 4

Compoziţia elementară şi randamentul în mangal în funcţie de temperatura de carbonizare

Temperatura de carbonizare °C	Compoziţie elementară, %			Randament %
	C	H	O	
200	52,3	6,3	41,4	91,8
300	73,2	4,9	21,9	51,4
400	82,7	3,8	13,5	37,8
500	89,6	3,1	6,7	33,0
600	92,6	2,6	5,2	31,0
800	95,8	1,0	3,3	26,7
1000	96,6	0,5	2,9	26,5

Gazele şi vaporii care rezultă în timpul carbonizării sînt în parte condensate. Compoziţia gazelor necondensabile depinde de modul de carbonizare şi, mai ales, de temperatura de carbonizare. În general, acestea sînt folosite pentru încălzirea retortelor. Condensul este alcătuit din acid pirolignos şi gudroane de lemn. Acidul pirolignos de la carbonizarea lemnului de fag, după îndepărtarea gudroanelor de decantare are următoarea compoziţie, care se separă pe fracţii de regulă prin metode de distilare: 8 — 10% acid acetic; 3% fracţie alcoolică; 7% gudroane solide, diferenţa fiind apă. Fracţia alcoolică care se obţine la separarea acidului pirolignos poate fi utilizată în următoarele direcţii:

Separarea fracției alcoolice în componenții săi cei mai importanți se face prin distilare fracționată. Gudroanele de lemn, separate în diferitele operații din timpul carbonizării, sînt foarte diferite din punct de vedere a valorii lor.
Posibilitățile de întrebuințare a componenților gudroanelor de lemn sînt următoarele :



Hidroliza

Spre deosebire de procesele termochimice neselective de gazificare și piroliză, care divizează compușii lemnului în amestecuri mai mult sau mai puțin complexe, hidroliza este o conversie selectivă a compușilor carbohidrați ai lemnului, în monozaharide solubile în apă. Prin hidroliză, celuloza, care formează cca 50% din lemn se transformă în glucoză

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow n\,C_6H_{12}O_6$$
celuloză apă glucoză

iar hemicelulozele, care constituie cca 25% din lemn, dau cu precădere hexoze, în cazul speciilor de rășinoase, și pentoze, în cazul foioaselor.
În condiții normale de temperatură și în apă curată, reacția de hidroliză nu are loc în realitate. În scopul accelerării reacției de hidroliză a celulozei și hemicelulozelor se folosesc catalizatori (acizi minerali — sulfuric, clorhidric etc.) la temperatură ridicată. Hidroliza materialelor celulozice are loc în două trepte : depolimerizarea macromoleculei de celuloză în polizaharidele cu masa moleculară inferioară și hidroliza acestora și a hemicelulozelor în monozaharide — hexoze și pentoze. Viteza reacției de hidroliză este determinată în primul rînd de concentrația ionilor de hidrogen, de temperatură, precum și de gradul de polimerizare a celulozei. Ca urmare a hidrolizei polizaharidelor, se obține zahăr de hidroliză sub formă de hidrolizat (soluție). Hidrolizatele din rășinoase sînt mai bogate în zaharuri hexozice (glucoză, manoză, galactoză), iar cele din foioase în zaharuri pentozice (xiloză, arabinoză). Zaharurile pot fi folosite ca hrană sau pentru obținerea de chimicale și energie.
În cazul valorificării complexe a lemnului, hexozele se fermentează în spirt, iar pentozele dau drojdie furajeră și furfurol. În vederea obținerii furfurolului sau xilitei, ca produs de bază, se folosește o materie primă bogată în pentozani. Hexozanii rămași după îndepărtarea pentozanilor pot fi hidrolizați la manoze și prelucrați pe drojdii furajere, glucoză cristalină, acid levulinic etc. Dintr-o tonă de rășinoase, prin valorificarea complexă a hidrolizatelor, se obțin : alcool etilic absolut (175—182 l) ; drojdie furajeră fără valorificare și în alcool (225—235 kg) ; drojdie furajeră cu valorificare și în alcool (32kg) ; metanol (2,0 kg) ; furfurol brut, 94% (5,6 kg) ; lignină a.u. (380 kg) ; acid carbonic lichid (70 kg).

Reziduul solid din lemn care rămîne după hidroliza acidă este în principal compus din lignină, care este mai mult sau mai puțin condensată, depinzînd de condițiile din timpul tratamentului cu acid. El poate fi folosit drept combustibil sau poate fi supus diferitelor tratamente pentru a da produse de degradare cu masa moleculară scăzută care includ fenoli. Interesul pentru acest mod de prelucrare a lemnului a avut fluctuații foarte mari, determinate în primul rînd de competitivitatea produselor de hidroliză cu cele din industria petrochimică. De asemenea, o problemă nerezolvată practic total, o constituie utilizarea lignineî rezultate în procesul de hidroliză. Hidroliza acidă a lemnului este cunoscută de peste 150 ani și a evoluat paralel pe două căi : cu acizi diluați la temperatură înaltă și cu acizi concentrați la temperatură mai scăzută. Ambele procedee s-au practicat pe scară industrială, procedeul cu acizi diluați avînd aplicații mai largi. O prehidroliză în condiții blînde, care să îndepărteze hemicelulozele ușor hidrolizabile, este adesea folosită pentru a permite obținerea unor soluții mai pure de glucoză prin conversia celulozei reziduale.

Hidroliza cu acizi diluați. În timp ce glicozidele simple sînt ușor scindate de acizi, legăturile acetolice din celuloză sînt mult mai rezistente, iar viteza de hidroliză a celulozei este cu multe ordine de mărime mai mică decît a glicozidelor, fapt atribuit structurii proprii cristaline a celulozei. Ca urmare în timpul unei hidrolize lente cu acizi diluați, degradarea secundară a glucozei formate poate deveni semnificativă. Realizînd reacția la temperatură înaltă, este favorizată mai mult conversia celulozei decît degradarea glucozei astfel că pot fi realizate randamente mai mari de glucoză, randamente care însă nu depășesc 50%. Primele instalații industriale construite în Germania pe baza procedeului Classon, cu autoclave rotative, foloseau acid sulfuric 0,5—2% și temperaturi pînă la 175°C. Imposibilitatea obținerii de randamente ridicate la procedeul în autoclave, cauzată de tendința de descompunere a zaharurilor formate, și-a găsit soluția tehnică în procedeul Scholler, care are ca principiu îndepărtarea rapidă din zona de reacție a zaharurilor formate în timpul hidrolizei, pentru a reduce la minimum degradarea lor ulterioară. Aceasta se realizează prin percolarea cu acid diluat 0,5—0,8% și ridicarea treptată a temperaturii, de la 140°C, pentru degradarea hemicelulozelor, la 190°C, pentru hidroliza celulozei. Operația repetată de 10—20 ori, durează 10—14 h, concentrația de zahăr în soluție fiind de 3%. Îmbunătățiri substanțiale ale acestei tehnologii au fost aduse de procedeul semicontinuu Madison (S.U.A.) și de procedeele continue, Grethlein sau Brenner. Hidroliza se realizează cu acizi diluați 0,5—1%, la temperaturi ridicate — 230°C, cu randamente de 50—60%.

Hidroliza cu acizi concentrați. Scăderile de randament inerente datorită degradării glucozei în timpul hidrolizei cu acizi diluați la temperaturi înalte sînt mult reduse prin hidroliza cu acizi concentrați la temperaturi mai scăzute. Acest ultim proces se bazează pe distrugerea structurii cristaline a celulozei prin suspendare și gonflare în acid. Celuloza poate fi apoi rapid hidrolizată la temperatură destul de joasă (sub 100°C). Dezavantajul procesului constă în costul ridicat pentru instalațiile rezistente la coroziune și în consumul mare de acizi, dificil de recuperat. Cu puține excepții, hidroliza

lemnului se face cu acid clorhidric sau cu acid sulfuric, dat fiind prețul lor coborît, deși alți acizi, cum sînt acizii acetic, formic, fluorhidric, fosforic ș.a. sînt mai eficienți.
Hidroliza cu acid clorhidric. Dintre multiplele metode elaborate pe scară industrială, a fost aplicat numai procedeul Bergius Rheiman. Lemnul mărunțit este supus unei hidrolize preliminare cu acid clorhidric 35% obținîndu-se un hidrolizat, care conține în concentrații de 4% zaharurile provenite din hemiceluloze. Hidroliza materialului lemnos, eliberat de hemiceluloză, se face cu o soluție de acid clorhidric 41% suprasaturată cu acid clorhidric gazos, care este trecută la temperatura ambiantă sau mai scăzută, succesiv, prin difuzoare așezate în serie, umplute cu materialul prehidrolizat, spălat și uscat. Prin aplicarea principiului contracurentului se obțin siropuri acide cu pînă la 27% zaharuri. După distilarea în vid pentru recuperarea acidului, hidrații de carbon oligomeri din siropuri sînt hidrolizați în monomeri printr-o încălzire ușoară sub presiune. În aceste condiții procesele de degradare au numai un rol minor, conversia celulozei desfășurîndu-se practic cantitativ. Procedeul japonez Nogguchi-Chisso utilizează acid clorhidric gazos, contactul acestuia cu substanța solidă pentru hidroliză, făcîndu-se într-un reactor transportor. Se obține o soluție cu 10% zahăr, care se neutralizează și se decolorează cu rășini schimbătoare de ioni. Preocupări recente în acest domeniu se semnalează în Elveția (Batelli) și la Universitățile din California și Carolina de Nord (S.U.A.). În U.R.S.S. și Japonia sînt în fază avansată la nivel pilot procedee care folosesc acid clorhidric superconcentrat la temperatură scăzută.
Hidroliza cu acid sulfuric. Deși acidul sulfuric la concentrații mai mari de 32% poate hidroliza celuloza cu randamente ridicate (peste 80%), aplicarea procedeului la hidroliza lemnului nu s-a făcut extensiv din cauza marilor dificultăți de recuperare a acidului. Procedeul japonez HOKKAIDO care utilizează acid sulfuric 80% concentrație la temperatura camerei devine rentabil prin recuperarea acidului. Randamentul total de glucoză cristalizată realizat este de 83—85%. O aplicare recentă a hidrolizei cu acid sulfuric concentrat este și procedeul Riga, constînd dintr-un tratament mecanochimic al lemnului în prezență de mici cantități de acid sulfuric și separarea selectivă a celulozei de lignină cu acid sulfuric concentrat, urmat de precipitarea, hidroliza celulozei amorfe. În U.R.S.S. este larg aplicată și hidroliza cu acid sulfuric în două faze, care urmărește obținerea de alcool etilic și de furfurol. În prima fază, materia primă este hidrolizată în condiții blînde, pentru obținerea unor soluții cu 2—5% pentoze, ce se separă și se supun deshidratării pentru a se obține furfurolul; în continuare materialul lignocelulozic se hidrolizează la temperatură și concentrație mai ridicată de acid, pentru obținerea hidrolizatului cu 3—4% hexoze.
Datorită crizei prezente de energie, activitatea de cercetare și dezvoltare pentru îmbunătățirea randamentelor și reducerea costului pentru obținerea glucozei prin hidroliza lemnului s-a îndreptat spre hidroliza enzimatică. Se dovedesc promițătoare unele enzime extrase din ciuperca tropicală *Trichoderma viridae.* Deși hidroliza poate fi realizată numai în cîteva ore, o mare dificultate o constituie hidroliza incompletă a celulozei cu enzime, determinată de gradul său de cristalinitate și conținutul de lignină al materialului. Diferitele pretratamente, de exemplu măcinarea mecanică, delignificarea și preaburirea, măresc randamentul de hidroliză enzimatică a lemnului.
O particularitate a c. complexe a lemnului o constituie hidroliza ca proces intermediar în tehnologia de fabricare a celulozelor destinate prelucrărilor chimice. În cazul procedeului sulfat cu prehidroliză se obțin ca subproduși 25—30 kg furfurol, 50—80 kg drojdie furajeră și 4—5 kg metanol din fiecare tonă de celuloză. În țara noastră industria de hidroliză este legată de fabricarea furfurolului din hidrolizat din lemn de stejar (C.P.L. Pitești) și prehidrolizat din lemn de fag (C.F.C.H. Brăila, în cadrul sectorului de celuloză și hîrtie).

CHIMIZAREA ȚIȚEIULUI, ansamblul tehnologiilor care permit obținerea unor compuși chimici din țiței. Țițeiul este, în principal, un amestec de hidrocarburi, însoțite de mici cantități de compuși organici ai sulfului, azotului și oxigenului, precum și de urme de compuși ai vanadiului, nichelului etc. Prima aplicare industrială a c.ț. a avut loc în decada 1920—1930, prin producerea de alcool izopropilic din propenă. Industria petrochimică mondială a cunoscut după anul 1950 un puternic avînt. Au fost elaborate tehnologii noi și eficiente și s-au realizat instalații de mare capacitate folosindu-se disponibilitatea de materii prime ieftine pe bază de țiței și gaz natural și înlocuind alte materii prime tradiționale. Pînă în 1973 ritmul de creștere a producției petrochimice mondiale a fost de trei ori mai mare decît rata de creștere a producției industriale în general. Începînd cu anul 1974 rata medie de creștere a producției petrochimice în Europa de Vest a fost de 2—2,5% pe an, față de 5—6% pe an cît a fost mai înainte. În S.U.A. un regres în dezvoltarea industriei petrochimice s-a manifestat ceva mai tîrziu. La aceasta un rol important l-au avut costurile crescînde ale energiei, costul pentru construcția instalațiilor industriale, accentuarea condițiilor de protecție a mediului și creșterea relativă a cheltuielilor în sectorul public. În ansamblu, industria petrochimică mondială a cunoscut totuși o dezvoltare continuă (tabelul 1).

Tabelul 1

Evoluția producției mondiale de țiței și a consumului de produse petroliere pentru chimizare

	UM	1980	1985	1990	1995	Ritm anual de creștere, %	
						1990/1980	1995/1990
Țiței prelucrat (estimat în 1982)	10^3 t	2 850 000	3 210 000	3 612 000	3 900 000	2,4	1,5
Țiței chimizat (estimat)	10^3 t	190 000	220 000	268 000	304 000	3,5	2,5
Țiței chimizat din țiței prelucrat	%	6,6	6,9	7,4	7,8		

Natura țițeiului influențează condițiile optime de chimizare. În general, țițeiurile parafinoase sînt preferate pentru obținerea de olefine prin piroliză, în timp ce țițeiurile naftenice sînt indicate pentru prelucrare în rafinării cu obținerea de hidrocarburi aromatice prin reformare catalitică. Obținerea în cadrul unor combinate atît a unor produse petrochimice, cît și a carburanților și combustibililor se consideră că este cea mai avantajoasă cale de valorificare a țițeiului. La transformarea țițeiului în produse petrochimice trebuie analizate: sursele de țiței; gama de produse petrochimice și combustibili dorită; gradul optim de transformare a țițeiului în produse petrochimice; configurația optimă și

Tabelul 2

Produse petrochimice din ţiţei

VARIANTA:		1	2	3	4	5	6
Unităţi de conversie a hidrocarburilor	Piroliză	Benzină	Benzină Motorină DA	Benzină Motorină DA Motorină DV	Benzină Motorină DA	Benzină Motorină DA	Benzină Motorină DA
	— Cracare catalitică — Hidrocracare — Conversie reziduuri	—	—	—	Cracare catalitică în pat fluidizat a motorinei DV	Hidrocracare motorină DV	Hidrocracare motorină DV Conversie reziduuri
Randament, % greut.							
— etenă		8,7	16,1	18,3	18,9	22,5	26,0
— propenă		4,6	9,1	11,0	12,9	12,8	15
— butadienă		1,5	2,8	3,4	3,1	3,9	4,6
— aromatice		4,9	8,2	9,7	14,4	12,0	13,9
Total produse petrochimice, % greut.		19,7 100	36,2 183,7	42,4 215,2	49,3 250,2	51,2 259,9	59,5 302
Benzină de piroliză, % greut.		2,3	3,9	4,7	8,4	5,6	6,4
Combustibili, % greut.		69,8	47,6	38,3	22,6	25,5	12,6
Cheltuieli de fabricaţie		100	136	160	169	182	208
Investiţii		100	130	149	164,6	172	198

capacităţile unităţilor industriale ale complexului bazat pe ţiţei. În literatura de specialitate s-a publicat o analiză amplă a procedeelor cunoscute de prelucrare şi chimizare a ţiţeiului în scopul transformării acestuia într-o proporţie cît mai mare în produse petrochimice şi în carburanţi de calitate superioară. Variantele analizate sînt redate în tabelul 2 şi în fig. 1 şi 2. Varianta 1 este mai simplă şi se referă la distilarea atmosferică a ţiţeiului cu obţinerea a trei fracţii: benzină, ca materie primă pentru piroliză, distilate medii (petrol şi motorină), care sînt eventual desulfurate, şi combustibil greu. La utilizarea integrală a benzinei la piroliză randamentul total în produse petrochimice poate atinge 20%. Varianta a 2-a, prezentată şi în fig. 1, este identică cu varianta 1, cu diferenţa că şi petrolul şi motorina se utilizează ca materii prime pentru piroliză. În acest caz randamentul maxim în produse petrochimice poate ajunge la 36%. În cazul integrării în complexul de prelucrare — chimizare ţiţei a unei instalaţii de distilare în vid, cînd motorina DV se poate utiliza ca materie primă pentru piroliză (varianta 3), sau se supune cracării catalitice (varianta 4) sau hidrocracării (varianta 5), se obţine un grad maxim de chimizare atunci cînd reziduul de la distilare în vid este transformat, într-o instalaţie de conversie, în materii prime pentru piroliză (varianta 6). Chimizarea integrală a motorinei DV, face ca randamentul teoretic în produse petrochimice să ajungă la cca 50% (variantele 3, 4). Structura produselor obţinute la piroliză diferă, de asemenea, după variantele aplicate. Astfel, între variantele 3 şi 4 nu este practic nici o diferenţă privind cantitatea de etenă obţinută, dar diferă în schimb cantitatea de propenă şi hidrocarburi aromatice. Din fig. 1, 2 şi 3 rezultă că materiile prime petrochimice primare pot proveni din următoarele procese: piroliză, cracare catalitică, reformare catalitică, fracţionare gaze, adsorbţie, oxidare parţială a benzinei şi/sau a fracţiilor grele. Instalaţiile de piroliză sînt în prezent singurele furnizoare de olefine importante: etenă, propenă şi butadienă. Piroliza deţine totodată ponderea cea mai mare în privinţa produselor petroliere supuse chimizării fiind considerat procesul cheie în petrochimie. Acest fapt explică numeroasele cercetări şi dezvoltări ale procesului de piroliză în direcţia lărgirii gamei de materii prime utilizate, măririi flexibilităţii instalaţiilor, a creşterii randamentului în etenă şi valorificării complexe a produselor rezultate. În prezent, se utilizează drept materii prime pentru piroliză întreaga gamă de produse petroliere, de la gaze petroliere şi naturale C_2—C_4 la motorină DV şi, mai nou, la ţiţei. Situaţia actuală a materiilor prime utilizate în procesul de piroliză este redată în tabelul 3. Complexitatea instalaţiei de piroliză, exprimată prin valoarea investiţiei, este determinată atît

Tabelul 3

Structura materiilor prime pentru piroliză, %

Materia primă	1979		1986	
	Europa de Vest	S.U.A.	Europa de Vest	S.U.A.
Etan	—	53	3,5	44
Propan	—	18	1,4	11
Butan	—	2	9,6	1
Gaze de rafinărie	—	1	—	1
TOTAL GAZE	2,5	74	14,5	57
Benzină	90,0	14	76,5	31
Motorină	7,5	12	9,0	12
TOTAL FRACŢII LICHIDE	97,5	26	85,5	43

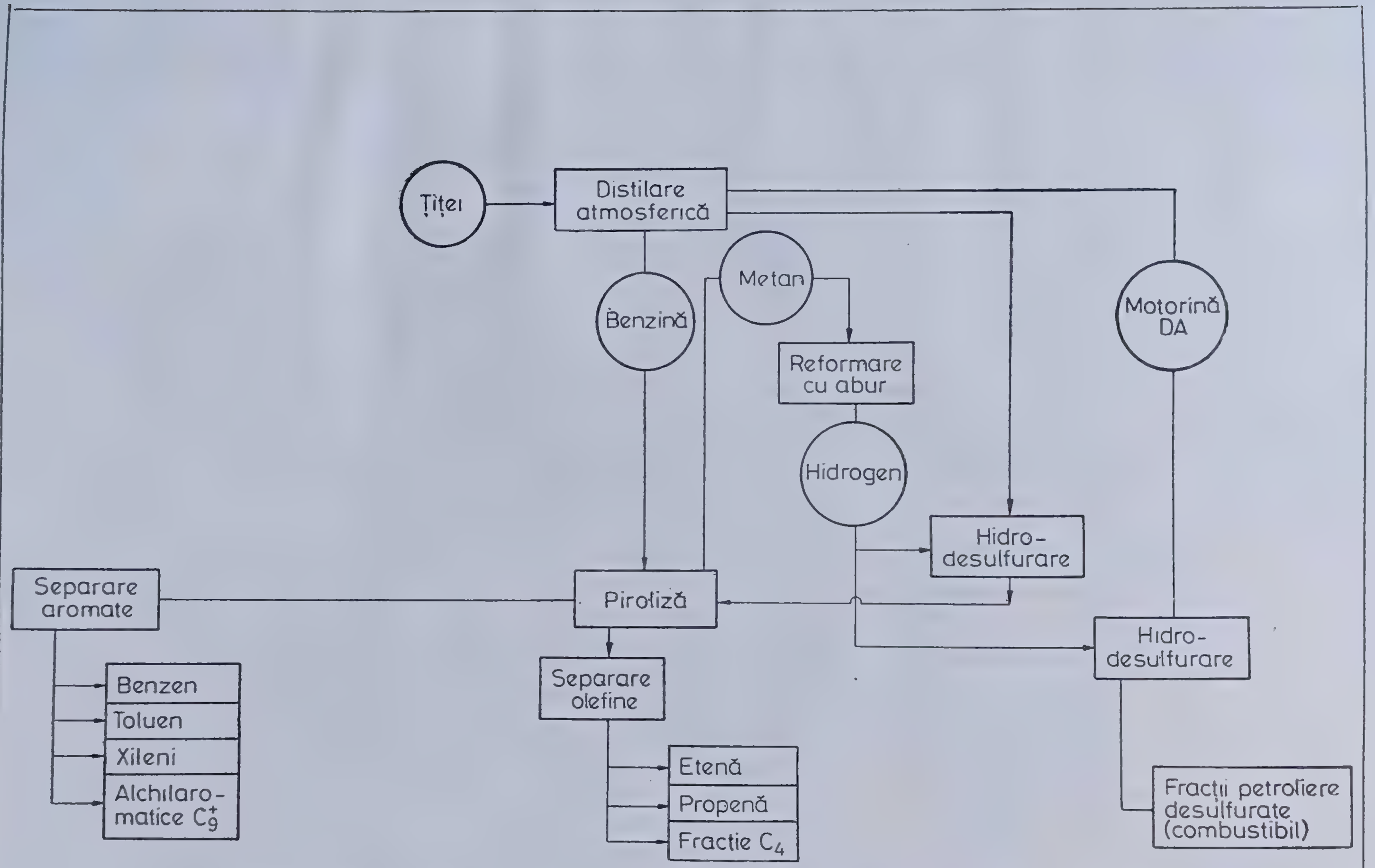


Fig. 1. Schema obținerii produselor petrochimice și combustibililor (varianta 2) — distilare atmosferică și piroliză.

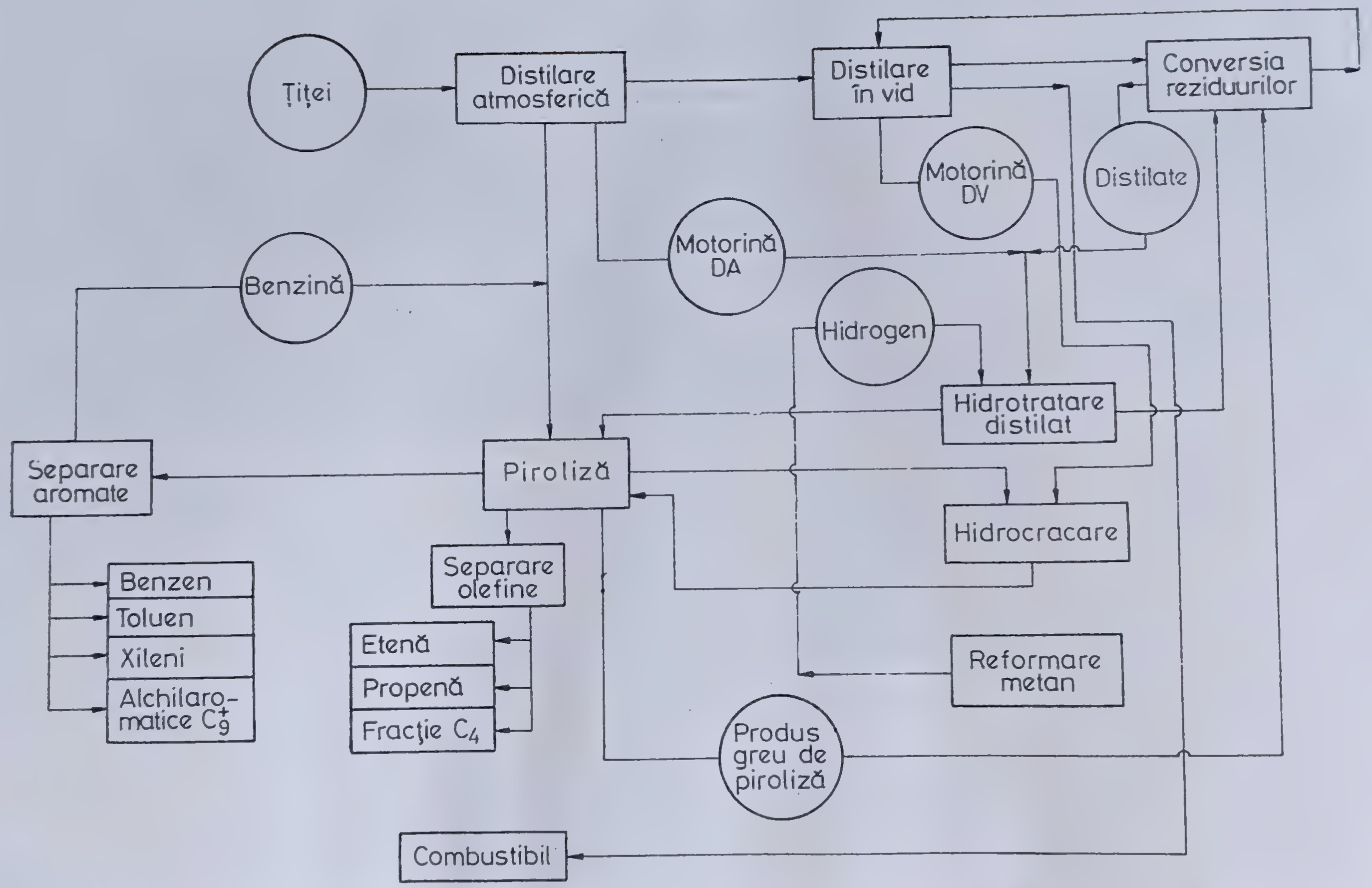


Fig. 2. Schema obținerii produselor petrochimice și combustibililor (varianta 6) — distilare atmosferică și în vid, conversia reziduurilor, hidrocracare și piroliză.

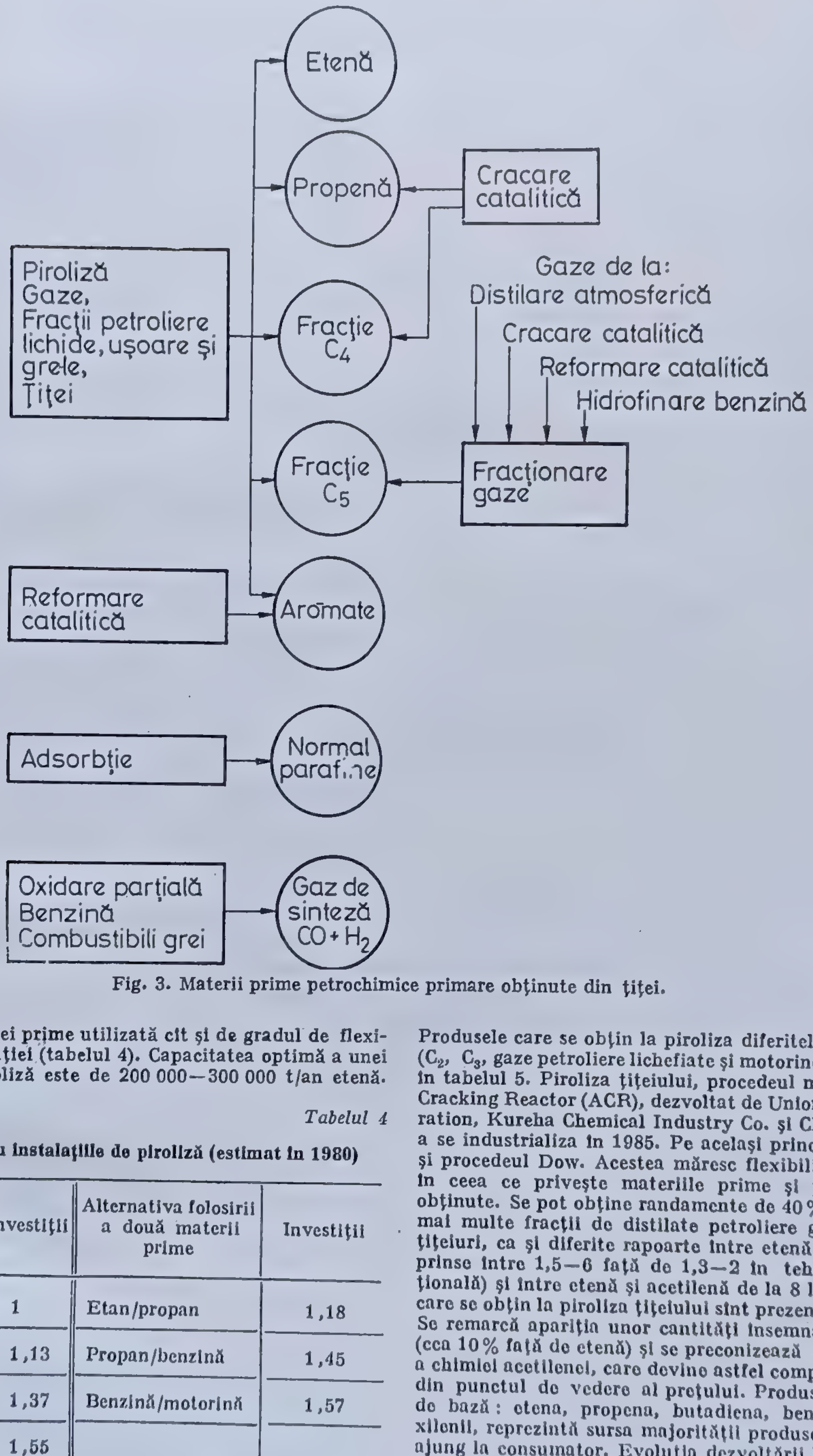


Fig. 3. Materii prime petrochimice primare obţinute din ţiţei.

de natura materiei prime utilizată cît şi de gradul de flexibilitate a instalaţiei (tabelul 4). Capacitatea optimă a unei instalaţii de piroliză este de 200 000—300 000 t/an etenă.

Tabelul 4

Investiţii pentru instalaţiile de piroliză (estimat în 1980)

Materia primă	Investiţii	Alternativa folosirii a două materii prime	Investiţii
Etan	1	Etan/propan	1,18
Propan	1,13	Propan/benzină	1,45
Benzină	1,37	Benzină/motorină	1,57
Motorină	1,55		

Produsele care se obţin la piroliza diferitelor materii prime (C_2, C_3, gaze petroliere lichefiate şi motorine) sînt prezentate în tabelul 5. Piroliza ţiţeiului, procedeul modern Advanced Cracking Reactor (ACR), dezvoltat de Union Carbide Corporation, Kureha Chemical Industry Co. şi Chiyoda, urmează a se industrializa în 1985. Pe acelaşi principiu se bazează şi procedeul Dow. Acestea măresc flexibilitatea instalaţiei în ceea ce priveşte materiile prime şi produsele finite obţinute. Se pot obţine randamente de 40% etenă din cele mai multe fracţii de distilate petroliere grele şi anumite ţiţeiuri, ca şi diferite rapoarte între etenă şi propenă (cuprinse între 1,5—6 faţă de 1,3—2 în tehnologia convenţională) şi între etenă şi acetilenă de la 8 la 25. Produsele care se obţin la piroliza ţiţeiului sînt prezentate în tabelul 6. Se remarcă apariţia unor cantităţi însemnate de acetilenă (cca 10% faţă de etenă) şi se preconizează o reintensificare a chimiei acetilenei, care devine astfel competitivă cu etena din punctul de vedere al preţului. Produsele petrochimice de bază: etena, propena, butadiena, benzenul, toluenul, xilenii, reprezintă sursa majorităţii produselor chimice care ajung la consumator. Evoluţia dezvoltării lor pînă în anul 1990 este prezentată în tabelul 7. Se estimează că producţia

Tabelul 5

Piroliză. Bilanţ de materiale pentru diferite materii prime (raportat la 1000 t/an etenă)

Materia primă	Etan	Propan	Gaze petroliere lichefiate	Benzină		Motorină DA	
				Severitate înaltă	Severitate medie	Severitate înaltă	Severitate medie
Materie primă, t	1 250	2 300	2 401	3 000	3 400	3 850	4 040
Randament pe trecere, % greut.	48,5	34,4	30,7	28,7	25,5	23,0	20,0
Randament final, % greut.	80,0	44,0	42,0	32,0	30,0	26,0	25,0
Produse, t							
— Total	1 228,4	2 248,8	2 259,6	2 986,6	3 338,8	3 849,8	3 969,6
— Gaze bogate în H_2 (90 % mol.)	134,4	75,4	66,6	58,0	59,2	58,6	49,4
— Gaze bogate în CH_4	18,4	625,4	595,4	477,0	432,0	465,4	400,4
— Etenă grad de polimerizare	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1000	1 000
— Propenă grad de polimerizare	25,8	324,6	294,8	442,8	582,6	561,8	629,8
— Butadienă	23,4	62,8	76,0	140,4	176,4	164,2	214,0
— Butene	12,2	23,8	79,2	97,6	176,4	96,4	214,0
— Fracţie BTX	6,8	87,6	82,4	439,0	467,6	404,2	338,6
— Alchilaromatice C_8	7,4	44,2	57,2	162,4	324,0	404,2	529,6
— Ulei de piroliză	—	5,0	8,0	169,4	120,6	695,0	593,8

Tabelul 6

Principalele produse obţinute la piroliza ţiţeiului prin procese moderne

Procesul	Materia primă	Produse obţinute, % greut.			
		Etenă	Acetilenă	Propenă	Hidrocarburi C_4
ACR	Ţiţei uşor arab	31,8	4,2	6,1	3,5
DOW	Ţiţei	25,2	2,3	8,3	6,6

Tabelul 7

Evoluţia producţiei principalelor produse petrochimice pe plan mondial (estimat în 1981)

Produsul	Total producţie, mii t		Ritm anual de creştere %
	1979	1990	
Etenă	37 500	70 300	5,9
Propenă	19 600	36 800	5,9
Butadienă	5 000	8 300	4,8
Benzen	17 100	30 700	5,5
Xileni	11 580	27 500	8,0
TOTAL PRODUSE PETROCHIMICE	90 780	173 600	6,0

Tabelul 8

Structura consumului de etenă (estimat în 1980)

	1979		1986		1980
	Europa de Vest	S.U.A.	Europa de Vest	S.U.A.	Japonia
Consumul de etenă, 10^3 t	17 150	14 300	—	—	3 720
Repartizarea consumului de etenă, %					
— Polietenă	53	44	55	50	39,7
— Oxid de etenă	12	17	11	16	8,8
— Clorură de vinil	18	15	17	13	17,7
— Etilbenzen	7	8	5	8	6,0
— Aldehidă acetică	3,5	3	—	—	9,9
— Diverse	6,5	13	12	13	17,9

principalelor produse petrochimice va fi în 1990 cu cca 100 % mai mare decît în 1979 corespunzînd unui ritm mediu anual de creştere de 6 %. Pînă în 1987 se prevede realizarea unor noi capacităţi de cca 14 800 mii t/an etenă în unele ţări din Africa, Asia, America Latină şi Orientul Mijlociu, în colaborare cu firme din Europa de Vest, S.U.A., Japonia. Ţările mari producătoare de etenă îşi vor realiza creşterile proprii de producţie prin mărirea indicelui de utilizare a instalaţiilor de piroliză existente de la 70—75 % la 85—95 %. Chimizarea etenei este prezentată în fig. 4, iar structura consumului de etenă în tabelul 8. Ponderea cea mai mare în consumul de etenă o deţine polietena (cca 50 % din total)

urmată de clorura de vinil și oxidul de etenă (cca 30% din total), diferența de cca 20% din consumul de etenă fiind utilizată pentru fabricarea etilbenzenului, aldehidei acetice, alcoolului etilic etc. (fig. 4).

Etenoxidul se obține industrial prin oxidarea etenei cu aer (Scientific Design — prima versiune) sau cu oxigen (Shell, Union Carbide, Scientific Design — versiunea a doua), pe catalizatori de argint. Alte procedee industriale care utilizează aceeași tehnică sînt: procedeul Nippon Shakubai de obținere concomitentă a etenoxidului și etenglicolului, procedeul Hüls, Montecatini, Monteshell etc. (v. și *Etenoxid*).

Clorura de vinil se obține industrial prin așa-numitul „proces balansat de oxoclorurare", în care acidul clorhidric rezultat în procesul de fabricare a clorurii de vinil din etenă și clor se utilizează la oxiclorurarea etenei prin oxidare cu oxigen sau aer (Goodrich, I.C.I. — Solvey, Pittsburg Plate Glass, Pechiney Saint-Gabain, Monsanto-Scientific Design, Toyo Koston, Shell-Deacon etc.) (v. și *Clorură de vinil*). Clorurarea directă a etenei poate fi combinată și cu vinilarea

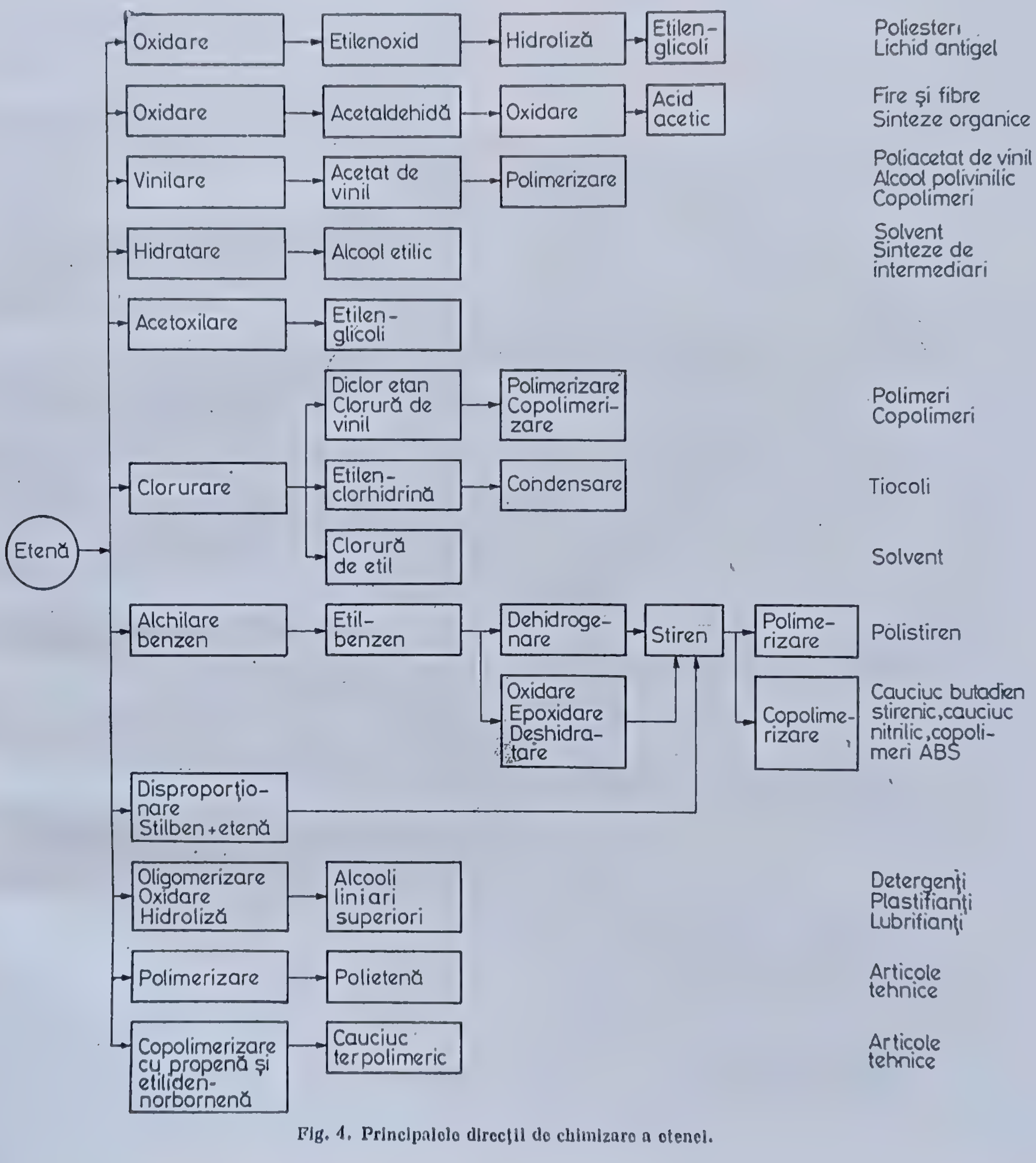


Fig. 4. Principalele direcții de chimizare a etenei.

acetilenei pentru consumarea acidului clorhidric rezultat în proces (Monsanto, Union Carbide, Pechiney Saint-Gabain etc.).

Etilbenzenul se obţine în proporţie de peste 90 % prin alchilarea benzenului cu etenă, diferenţa obţinîndu-se prin separare din fracţia aromatică rezultată în procesul de reformare catalitică.

Dietilbenzenul rezultă ca produs secundar la fabricarea etilbenzenului din benzen şi etenă şi se mai poate obţine prin disproporţionarea etilbenzenului.

Aldehida acetică se obţine prin oxidarea directă în fază omogenă a etenei sau din acetilenă (v. *Acetilenă*).

Acetatul de vinil se obţine din etenă şi acid acetic, printr-un proces de oxidare catalitică în fază lichidă sau de vapori. Acest proces tinde să-l înlocuiască complet pe cel care pleacă de la acetilenă.

Etanolul se obţine prin hidratarea directă sau indirectă a etenei (v. *Alcooli*).

Acidul acrilic se obţine prin carbonilarea oxidativă a etenei (v. *Acrilic, acid ~*).

Alcoolii superiori se obţin din etenă printr-un proces în patru trepte : obţinerea catalizatorului tip Ziegler, de trietilaluminiu, polimerizarea acestuia urmată de oxidarea şi hidroliza alumino-trialcooxizilor, rezultaţi intermediar, la alcoolii respectivi. Alcoolii liniari obţinuţi sînt biodegradabili şi se întrebuinţează la fabricarea detergenţilor ($C_{12}-C_{16}$), plastifianţilor ($C_{10}-C_{12}$) şi modificatorilor pentru răşini ($C_{20}-C_{26}$) (v. *Alcooli*).

α-Olefinele se obţin printr-un procedeu nou de oligomerizare a etenei, Shell Higher Olefine Process (SHOP), industrializat de curînd. Procesul se realizează în trei trepte : oligomerizarea etenei şi obţinerea unui amestec de α-olefine C_4-C_{10}, $C_{12}-C_{18}$ şi C_{20}^+, din care se separă α-olefinele $C_{12}-C_{14}$, iar celelalte se izomerizează, cu trecerea dublei legături în lanţ dînd olefine C_4-C_{10} şi C_{20}^+, care, în final, se disproporţionează la olefine $C_{11}-C_{14}$.

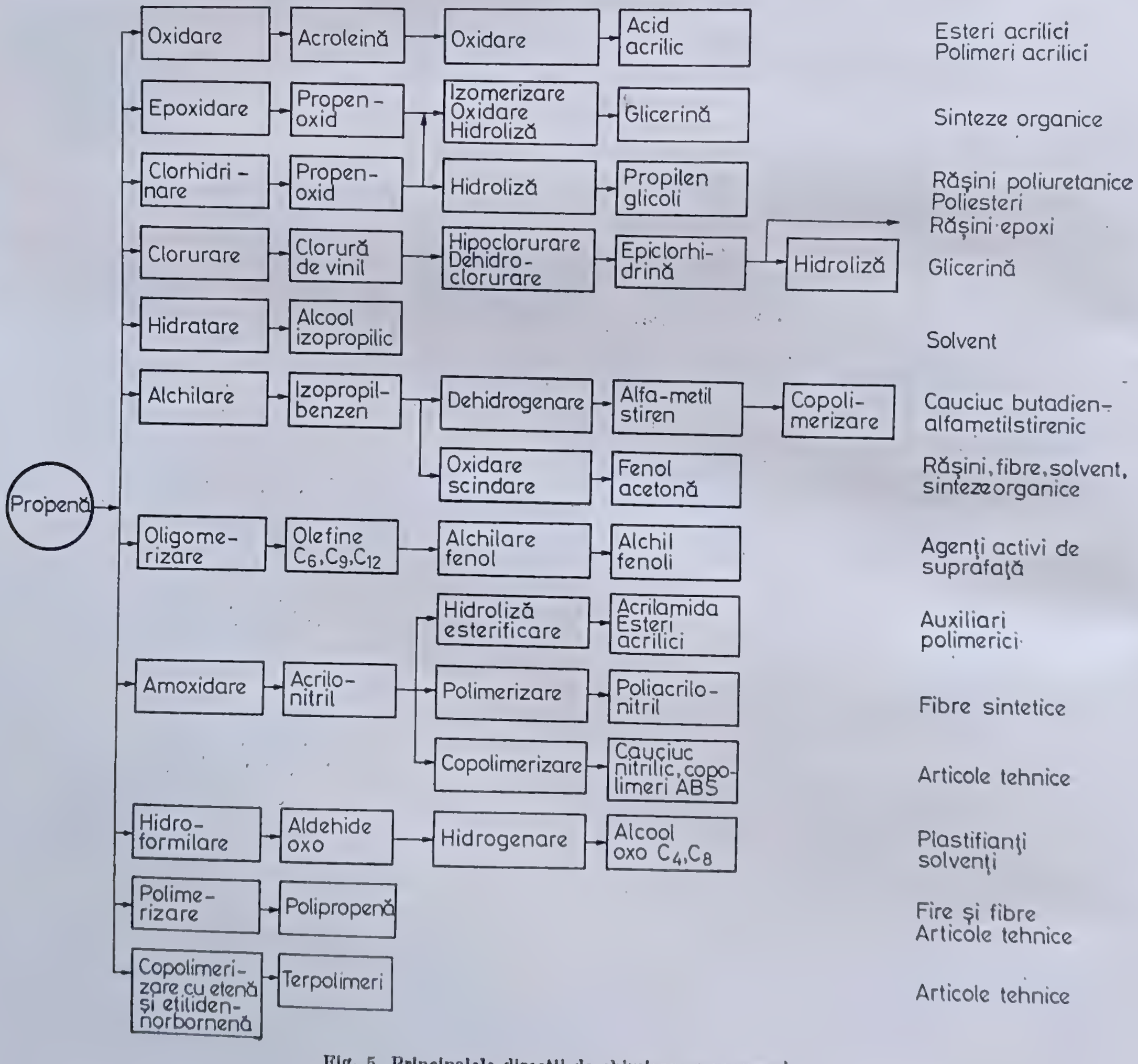


Fig. 5. Principalele direcţii de chimizare a propenei.

Propena, utilizată ca materie primă în petrochimie, provine din instalaţiile de piroliză şi din rafinării de la instalaţiile de cracare catalitică. Schema chimizării propenei este prezentată în fig. 5, iar structura consumului de propenă în tabelul 9. Consumul este în principal la obţinerea de polipropenă, acrilonitril, propenoxid, alcooli oxo şi alcool izopropilic.

Tabelul 9

Structura consumului de propenă

Consumul de propenă, 10^3 t	Europa de Vest 1980	S.U.A. 1980	Japonia 1980
Repartizarea consumului de propenă, %			
— Acrilonitril	22	16	31
— Propenoxid	13	13	4
— Alcooli oxo	14	6	8,4
— Polipropenă	24	30	29
— Izopropil benzen	—	9	8,9
— Alcool izopropilic	8	12	—
— Oligomeri	4	6	—
— Diverse	7	8	18,7

Acrilonitrilul se obţine prin oxidarea directă cu O_2 a propenei pe catalizator în pat fix (British Petroleum, Suamprogetti) sau fluidizat (SOHIO, Monsanto-UOP, Nitte Chemical Industry Co) (V. şi *Acrilonitril*).

Propenoxidul se obţine prin clorhidrinarea propenei sau, mai nou, prin oxidarea propenei cu un hidroperoxid (procesul OXIRAN). În funcţie de hidroperoxidul utilizat se poate obţine concomitent alcoolul terţ-butilic (Halcol-Arco) sau acetofenonă şi metilfenilcarbinol (Halcon).

Butanolii se obţin industrial prin hidroformilarea propenei cu CO şi H_2 şi hidrogenarea *n*- şi izobutiraldehidei rezultate la alcoolii corespunzători. Raportul *n*-butiraldehidă/izobutiraldehidă poate varia, în funcţie de catalizatorii utilizaţi, de la 3—4 : 1 la 8—16 : 1 (v. şi *Alcooli butilici*).

Izopropanolul se obţine prin hidratarea directă sau indirectă a propenei.

Izoprenul se obţine prin dimerizarea propenei, urmată de izomerizarea metil 2-pentenei 1 rezultate la metil-2-pentenă 2 şi piroliza acesteia (Goodyear-Scientific Design) (v. *Izopren*).

Izopropilbenzenul se obţine prin alchilarea benzenului cu propenă; *acroleina* prin oxidarea propenei cu aer sau oxigen (Shell, Sohio), iar *clorura de alil* prin clorurarea propenei.

Fracţia C_4, de la piroliză pe lichide (35—50% butadienă, 30—35% izobutenă, 17—26% *n*-butene), se supune separării butadienei prin distilare extractivă, după care urmează împreună cu fracţia C_4 de la cracare catalitică, aceeaşi schemă de chimizare (fig. 6). Din fracţia butani, butene, se separă prin fracţionare izo- şi normal-butanul, după care din amestecul de butene se separă izobutena prin absorbţie în H_2SO_4.

Butadiena se separă din fracţia C_4 a benzinei de piroliză prin distilare extractivă cu acetonitril (Shell), furfurol (Phillips), dimetilformamidă (Japonese—Geon), N-metilpirolidonă (BASF-Lurgi), dimetilacetamida (Union Carbide), beta-metoxipropionitril (Monsanto). În Europa de Vest şi Japonia se obţine butadienă numai prin separare din benzina de piroliză. În S.U.A. unde este dezvoltată mult piroliza pe gaze (etan) din care nu rezultă butadienă se aplică şi dehidrogenarea catalitică a butenelor folosind catalizatori de Fe_2O_3—Cr_2O_3 (Shell), Fe_2O_3 — bauxită (Phillips) sau fosfat de Ni şi Ca (Dow). Mai nou se oxidehidrogenează *n*-butenele pe catalizatori feritici (Petro-Tex). O comparaţie între diferitele procedee (tabelul 10) demonstrează superioritatea procesului de oxidehidrogenare. Structura consumului de butadienă este prezentată în tabelul 11, iar schema chimizării acesteia în fig. 6. (v. şi *Butadienă*).

Tabelul 10

Procese de fabricare a butadienei (date comparative)

Procesul	Conversia pe trecere	Randamentul pe trecere	Consumul de butene (t/t butadienă)	Consumul de abur (t/t butadienă)
Shell	25	16	1,538	20,8
Dow	40	34	1,176	28,9
Petro-Tex	65	60	1,075	6,66

Tabelul 11

Structura consumului de butadienă

	Europa de Vest	S.U.A.	Japonia
Consumul de butadienă, 10^3 t	1 050 (1978)	1 630 (1981)	—
Repartiţia consumului de butadienă, %			
— Cauciuc butadien-stirenic	62,5	60	58,8
— Cauciuc polibutadienic	25,7	17	26,0
— Cauciuc nitrilic	5,2	3	3,4
— Copolimeri cu stirenul	3,1	7	3,4
— Adiponitril		8	
— Diverse	3,5	5	8,4

Normal butenele se obţin prin separare din fracţia C_4 de la piroliză sau cracare catalitică sau prin dehidrogenarea *n*-butanului (v. *Butadiena*).

s-Butanolul se obţine prin hidroliza indirectă a *n*-butenelor cu acid sulfuric (Deutsche Texaco, Shell).

Acidul acetic se obţine prin oxidarea directă a *n*-butenelor, iar industrial prin oxidarea catalitică (Celanesse Co, Konan N. V.) sau necatalitică (Hülls) a *n*-butanului. (V. şi *Acetic, acid* ~).

Anhidrida maleică se obţine prin oxidarea catalitică a *n*-butenelor (Petrotex, Bayer, I.C.I.) şi oxidarea parţială a *n*-butanului (Halcon), alături de procedeul clasic, mai răspândit, din benzen.

Izobutena se obţine din fracţia C_4 de piroliză sau cracare catalitică, prin extracţie cu H_2SO_4, descompunerea metil-terţ-butil eterului sau separarea pe schimbători de ioni, precum şi din izobutan prin dehidrogenarea acestuia printr-un proces asemănător dehidrogenării *n*-butanului la *n*-butene.

Metil-terţ-butil eterul se obţine din izobutenă (sub formă de fracţie butan-butene) şi metanol (Snamprogetti U.O.P., Hülls, Philips şi procedeul R. S. România).

Diizobutena se obţine ca produs secundar la extracţia izobutenei cu H_2SO_4. Diizobutena se utilizează la fabricarea detergenţilor neionici, la obţinerea nonil alcoolilor prin

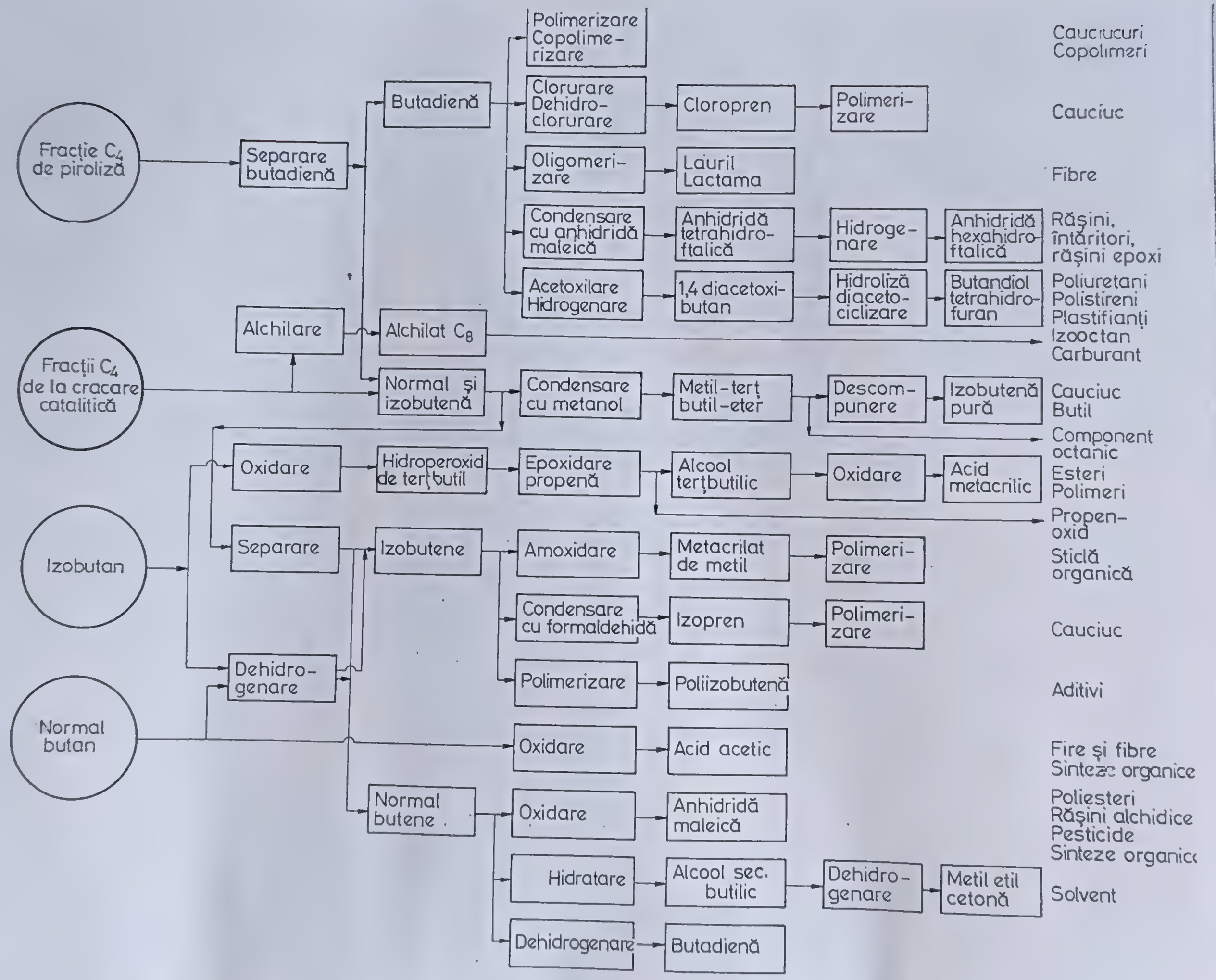


Fig. 6. Principalele direcții de chimizare a hidrocarburilor C_4.

sinteza oxo și drept component cu cifră octanică ridicată. *Terț-butil alcoolul* se obține prin hidratarea indirectă a izobutenelor cu H_2SO_4 (v. și *Alcooli, Propenoxid*).

Izoprenul din izobutenă se obține prin condensarea acesteia cu formaldehida și piroliza catalitică a dimetildioxanului format (procedeele: Institutul Francez de Petrol, U.R.S.S., Japonia etc.) (v. *Izopren*).

Fracția C_5, care poate proveni de la pirolizã pe lichide sau din rafinării (instalația de fracționare gaze), prezintă de asemenea componenți valoroși pentru chimizare (fig. 7). Din fracția C_5 de la pirolizã, care conține *n* + izopentan cca 30%, *n* + izoamilene cca 11%, izopren cca 20% și mici cantități de hidrocarburi C_4 și C_6, se valorifică în prezent izoprenul și parțial diciclopentadiena și un concentrat pentadienic.

Izoprenul se obține prin separare din fracția C_5 de pirolizã, (BASF, ESSO, Japonese-Geon, Japan Synthetic Rubber, Asachi Chemical și procedeul R.S. România). De asemenea, se obține din izopentan prin dehidrogenare în două trepte (procedeul U.R.S.S.) sau într-o treaptă (Houdry-neindustrializat), precum și din izoamiene prin dehidrogenare (Shell) (v. *Izopren*).

Ciclopentadiena, existentă în fracția C_5 a benzinei de pirolizã, se separă printr-un proces de dimerizare-dedimerizare. Ciclopentadiena se utilizează la obținerea unor rășini, se hidrogenează la ciclopentenă, monomer pentru un nou tip de cauciuc cu proprietăți specifice, sau în diverse sinteze organice.

Hidrocaburile aromatice, benzenul, toluenul, xilenii (BTX) și aromatice C_9^+ provin din instalațiile de reformare catalitică și din instalațiile de pirolizã pe lichide din care se separă prin extracție cu solvenți. *Benzenul* se mai obține prin hidrodezalchilarea toluenului, a concentratelor aromatice C_7-C_8 sau BTX, care se poate realiza termic (HDH, MHC, Sun Oil) sau catalitic (Detol Hydeal, Pyrotol), precum și prin disproporționarea și transalchilarea toluenului și/sau a aromaticelor C_9^+ (procedeul Tatoray). Structura consumului de benzen, redată în tabelul 12, evidențiază ponderea mare care revine etilbenzenului (cca 50% din consum), urmat de izopropilbenzen, respectiv fenol (cca 20%) și ciclohexan (cca 15%) (v. și *Benzen*). *Toluenul*, separat din fracția BTX, se utiliza în S.U.A., la nivelul anului 1977, la obținerea benzenului prin hidrodezalchilare (44%), a benzenului și xilenilor prin disproporționare (2,5%), ca solvent (20%), adaos în benzine (19%) și în diverse sinteze și chimicale (14,5%) (procente în greutate).

Tabelul 12

Structura consumului de benzen în 1980

	Europa de Vest	S.U.A.
Consumul de benzen, 10^3 t	6 172	5 332
Repartiția consumului de benzen		
— Etilbenzen	48	52,4
— Izopropilbenzen	—	19
— Fenol	20	
— Ciclohexan	15	14,6
— Anhidridă maleică	4	2,8
— Nitrobenzen (anilină)	—	5,5
— Diverse (clorbenzeni, alchilbenzeni liniari, acid benzen-sulfonic)	13	5,7

Xilenii, orto, meta, para, se obțin în principal din instalațiile de reformare catalitică în următoarea compoziție tipică de aromatice C_8: *m*-xilen 40,4%, *o*-xilen 20,1%, *p*-xilen 18,3%, etilbenzen 21,2% (procente în greutate). Din totalul producției de xileni realizată în S.U.A. la nivelul anului 1978, 16% greut. se utiliza în amestecul de benzine, 17% greut. ca solvent și 67% greut. pentru chimizare. În fig. 8 sînt prezentate principalele direcții de chimizare a hidrocarburilor aromatice — benzen, toluen, xileni.

Aromaticele C_9^+, tri- și tetrametilbenzenii, se utilizează ca atare în amestecul de benzine sau se separă pe componenți și se utilizează în procesul de transalchilare pentru obținerea benzenului și xilenilor sau în diverse sinteze chimice (fig. 9).

Normal parafinele superioare se separă din benzine sau fracții petroliere medii, prin adsorbție pe site moleculare. Normal parafinele se dehidrogenează la α-olefinele corespunzătoare, se oxidează la acizi grași sau se clorurează la clorparafine (fig. 10).

C.ț. *în R. S. România*

Anul 1950 a marcat dezvoltarea în ritm rapid a industriei petrochimice în țara noastră, pe bază de produse petroliere, prin fabricarea de acizi naftenici, detergenți de tip alchilaril-sulfonici, naftenați metalici, solvenți organici (metiletilcetonă). În continuare și în concordanță cu tendințele existente pe plan mondial, s-au dezvoltat combinate de prelucrare și **c.ț.** în care s-au construit mai multe instalații de pirolizã, cracare catalitică și de reformare, asigurîndu-se astfel disponibilitatea materiilor prime petrochimice de bază. S-a acționat, de asemenea, în direcția realizării unei valorificări chimice superioare a țițeiului, gradul de chimizare a acestuia, față de total țiței prelucrat, crescînd de la 3,4% în 1960, la 9% în 1980 și la peste 14% în 1985 (tabelul 13). În R. S. România există instalații de pirolizã pe gaze (etan+propan) și pe lichide (benzină, motorină), acestea din urmă deținînd ponderea și dezvoltîndu-se în continuare. Dezvoltarea industriei petrochimice a avut în vedere atît realizarea unor investiții pe baza tehnologiilor cu eficiență ridicată, generalizate pe plan mondial, cît și aplicarea industrială a unor tehnologii elaborate prin cercetare proprie. Tehnologiile care se găsesc în prezent în fază industrială sau industrial-experimentală includ majoritatea proceselor prezentate în fig. 4—10. Un număr mare de tehnologii, aplicate industrial sau în curs de aplicare sînt realizate prin cercetare proprie. Dintre acestea se menționează tehnologiile care utilizează drept materii prime unele fracții de hidrocarburi, care se consumau înainte numai la producerea carburanților (fracția C_5 din benzina de pirolizã și fracția de alchilaromatice de la reformare și pirolizã). Structura consumului produselor petrochimice de bază este de asemenea în concordanță cu

Tabelul 13

Evoluția producției de țiței și a consumului de produse petroliere pentru chimizare în R. S. România

	U.M.	1960	1965	1970	1975	1980	1985
Țiței prelucrat	% (1970 = 100)	80	87	100	138	188	211
Țiței pentru chimizare	% (1970 = 100)	5	45	100	162	234	472
Țiței chimizat din total prelucrat	%	0,2	3,4	6,4	7,5	9	14,4

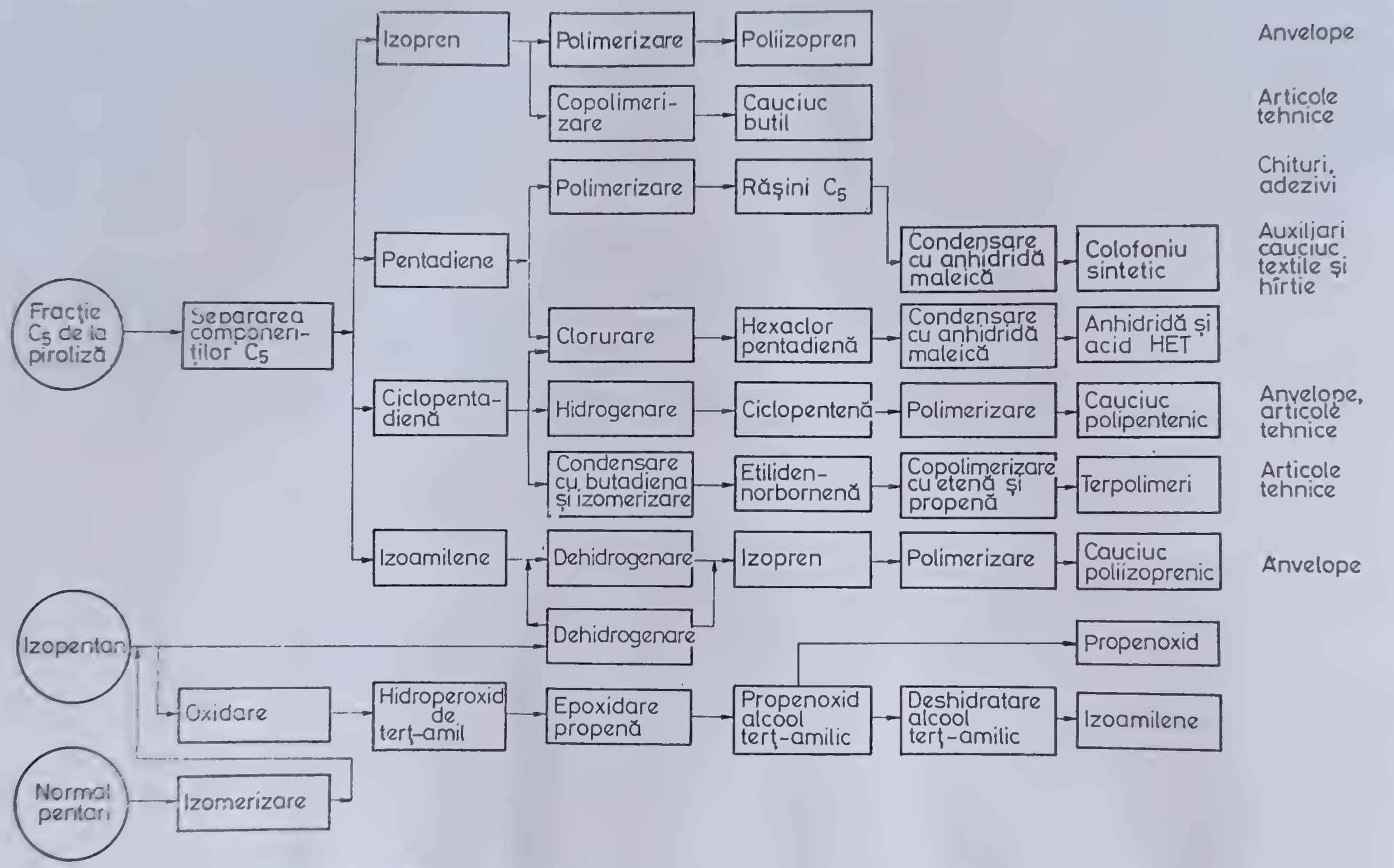


Fig.7. Principalele direcții de chimizare a hidrocarburilor C_5.

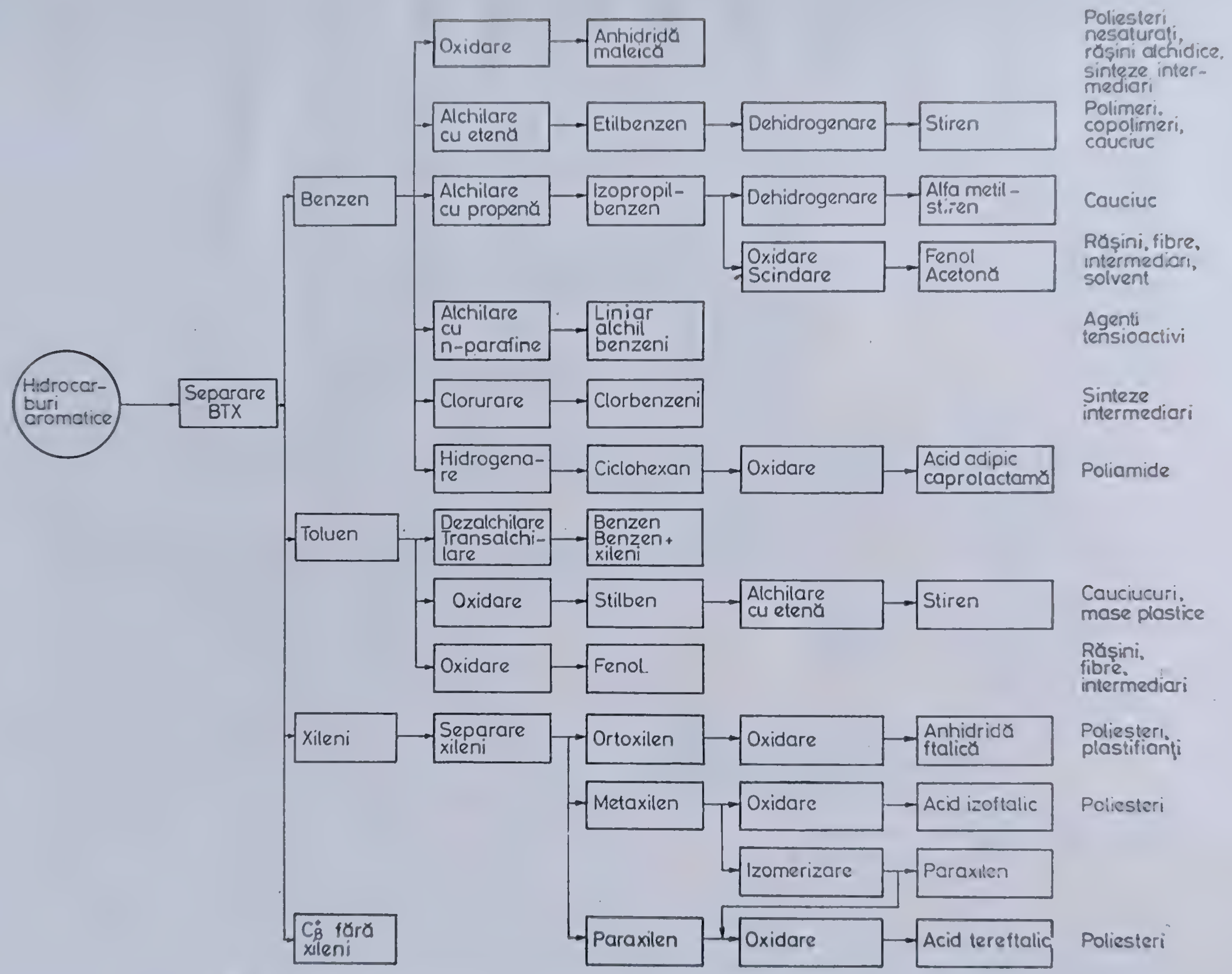


Fig. 8. Principalele direcții de chimizare a hidrocarburilor aromatice — benzen, toluen, xileni.

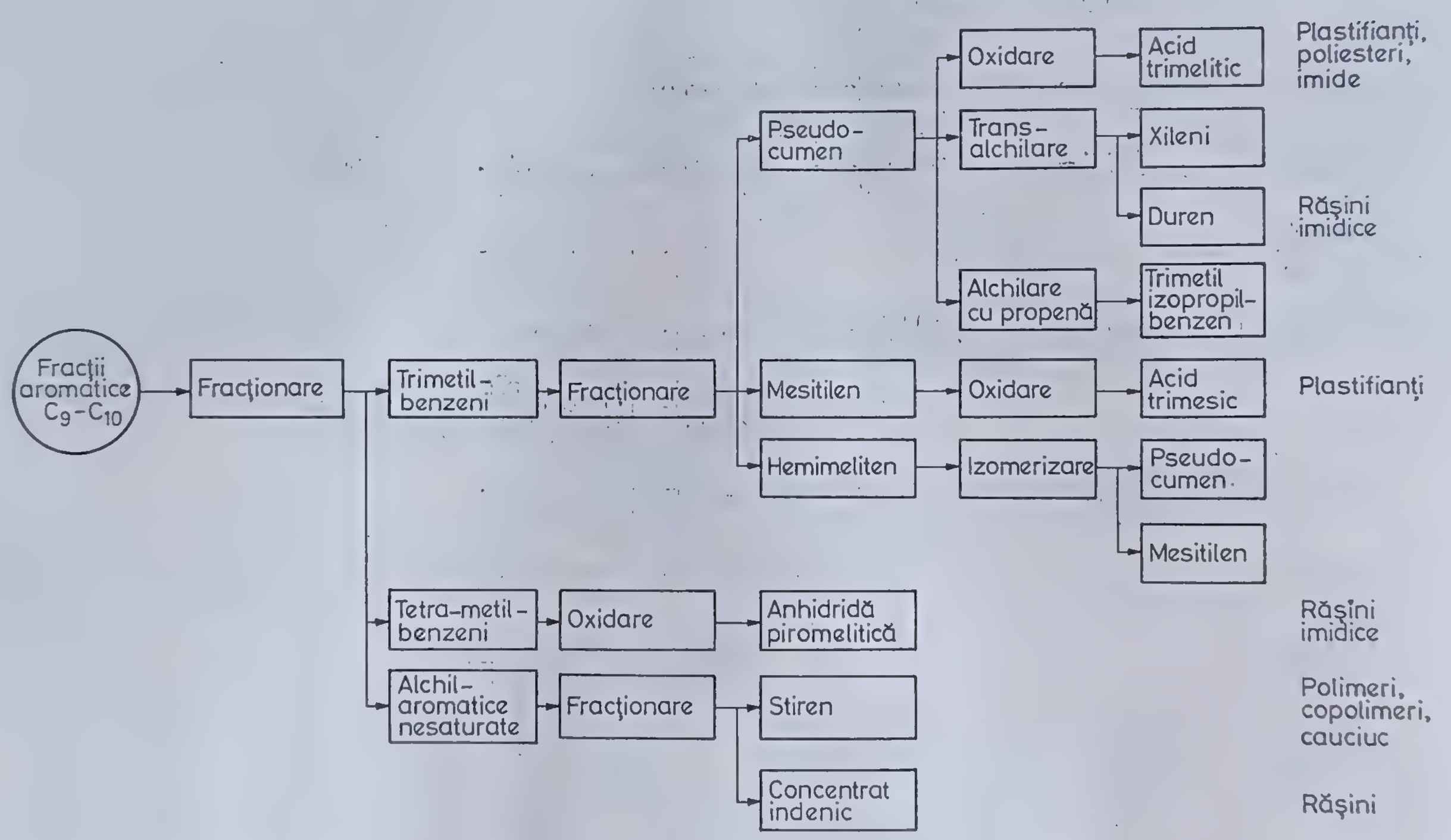


Fig. 9. Principalele direcții de chimizare a hidrocarburilor aromatice $C_9 - C_{10}$.

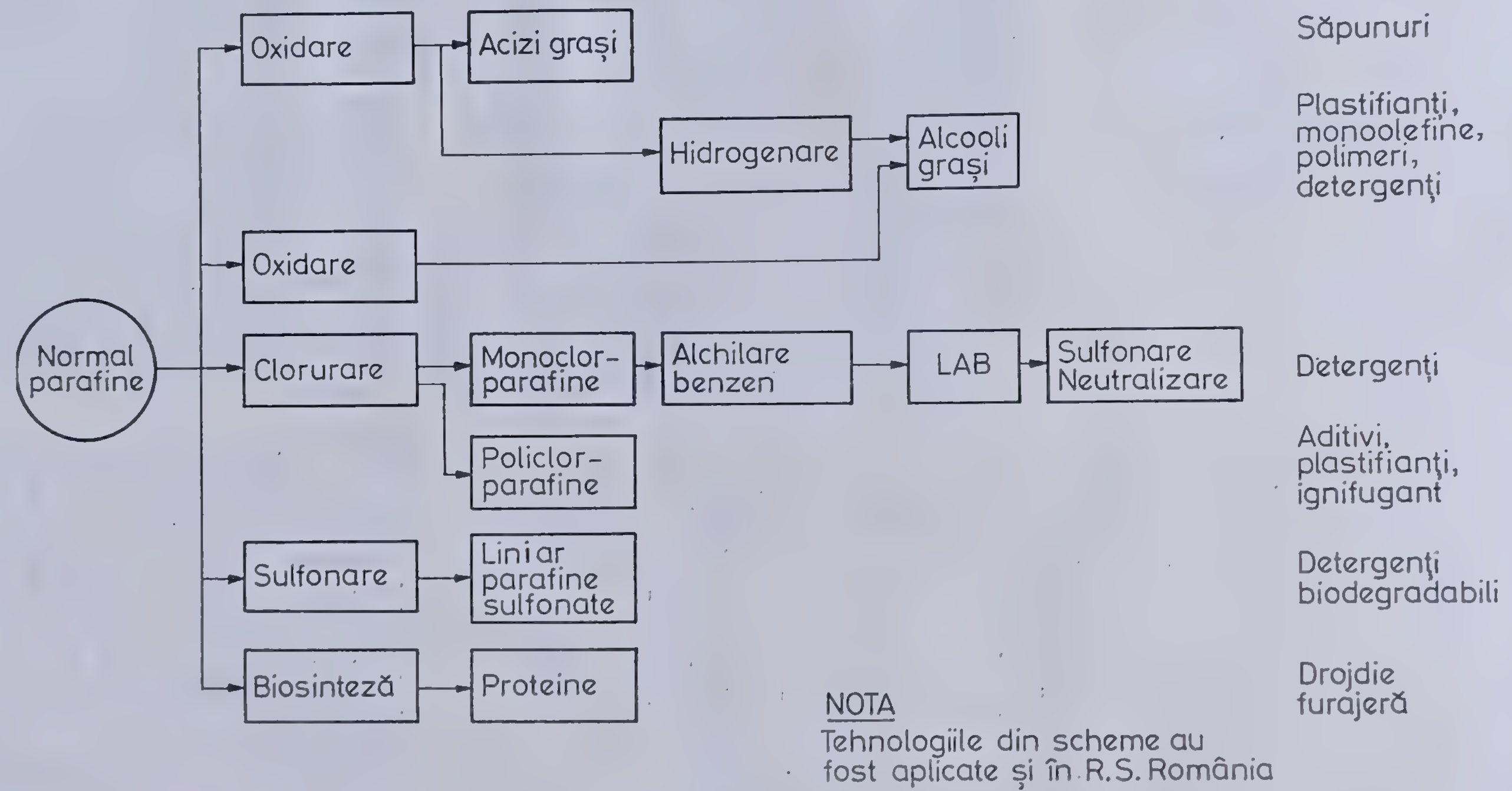


Fig. 10. Principalele direcții de chimizare a normal-parafinelor C_8—C_{30}.

situația existentă pe plan mondial (tabelele 14—16). În perspectivă produsele organice se vor obține tot preponderent din țiței și gaze naturale (85—90 %).

Tabelul 14

Structura consumului de etenă în R. S. România

	%
Oxid de etenă	11,9
Etil benzen	4,9
Alcool etilic	2,9
Polietenă	61,3
Clorură de vinil	15,1
Diverse	3,9

Tabelul 15

Structura consumului de propenă în R. S. România

	%
Acrilonitril	22,9
Propenoxid	3,3
Alcooli oxo	22,5
Polipropenă	26,3
Izopropilbenzen	14,8
Diverse	10,2

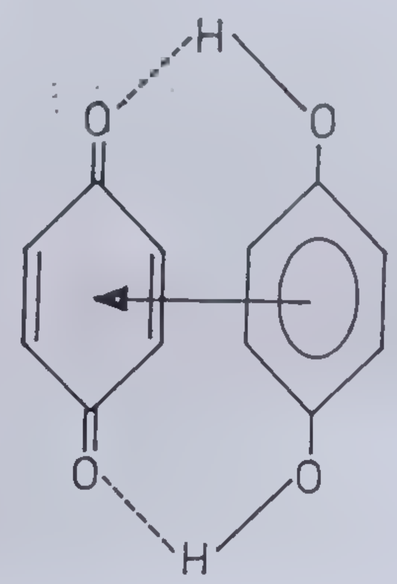
Tabelul 16

Structura consumului de benzen în R. S. România

	%
Etilbenzen	30,9
Izopropilbenzen	44,2
Ciclohexan	9,3
Anhidridă maleică	4,6
Alchilbenzeni	1,3
Diverse	9,7

Bibl.: Lewis, F., Matar, Sami și Hatch, *Hydrocarbon Processing*, 1977, iun., p. 198, iul., p. 191—195, nov., p. 350—357; 1978, ian., p. 135—139, mart., p. 129—139, apr., p. 155—166, iun., p. 149—162, aug., p. 153—165, nov., p. 291—301; 1979, p. 189—200; Draaisma, J. J. F., Mal, A., *Hydrocarbon Processing* 1977, apr., p. 149—155; Welch, M., Grace. L. J., Christmann, H. F., *Hydrocarbon Processing*, 1978, nov., p. 131—136; Ishikawa, T., Keister, R. G., *Hydrocarbon Processing*, 1978, p. 109—113; *Informations Chimie* (183), 1978, nov., p. 117—124; *Chimie Ing. Technik* (51), 1979, 3 A, 152; Griesbaum, K., Swodenk, W., *Erdoel und Kohle, Erdgas-Petrochemie Vereinigt mit Brennstoff Chemie* (33) 1980, ian., p. 34—41; Furlani, P., *Hydrocarbon Processing*, 1980, mart., p. 83—88; *Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochemie, vereinigt mit Brennstoff Chemie* (33), 1980, dec., p. 562—567; Lyos, James, *Hydrocarbon Processing*, 1980, nov., p. 107; Manlow, Manroc, *Hydrocarbon Processing* 1980, nov., p. 149—153; Goidea, D., *Rev. de Chim.* (38), 1981, aug., p. 767—774; Dermot, A. O'Sullivan, *Chemie and Engineering News*, 1981, 20 iul., p. 18—20; Keil, G., Nowak, S., Fiedrich, G., Klare, H., Apelt, E., *Chemische Technik* (34), 1982, apr., p. 171—178.

CHINHIDRONĂ, combinație moleculară formată din 1,4-benzochinonă și 1,4-dihidroxibenzen (sin. hidrochinonă) în raportul 1 : 1; substanță solidă, cristale brun-verzui închis, cu luciu metalic verde; p.t. 171°C, d^{20} 1,401; insolubilă în eter de petrol, ligroină, foarte greu în cloroform. În apă la rece este puțin solubilă (la 20°C 0,016 mol/l). Se dizolvă în apă la cald, în etanol și eter.



C. este un complex molecular de tipul donor-acceptor (v. *Compleși cu transfer de sarcină*), în care donorul este hidrochinona, iar acceptorul 1,4-benzochinona. Legăturile de hidrogen joacă un rol secundar în formarea **c.** Prin dizolvare în apă, **c.** se scindează în componente. La 25,1°C soluția apoasă saturată conține 0,0013 mol **c.** și cîte 0,017 mol 1,4-benzochinonă respectiv hidrochinonă la 1. În aceste condiții, ia naștere un sistem redox în care partenerii se găsesc în proporții riguros egale, proprietate valorificată în electrochimie pentru obținerea electrodului de **c.** (v. *Electrozi*). Potențialul redox standard al sistemului 1,4-benzochinonă-hidrochinonă la 25°C este de —0,699 V. În soluția saturată în 0,01 N HCl la 18°C, este disociată 95,6%. Prin reducere, **c.** trece în hidrochinonă, iar prin oxidare, în 1,4-benzochinonă. **C.** se obține prin amestecarea unor soluții echimolare de 1,4-benzochinonă și hidrochinonă în acid acetic sau în apă. La **c.** se ajunge și prin oxidarea parțială (electrolitic, cu O_2 în prezența luminii etc.) a hidrochinonei sau prin reducerea controlată (electrolitic, sulfat feros etc.) a 1,4-benzochinonei. **C.** are acțiune bactericidă și inhibă polimerizarea stirenului. V. și *Complecși cu transfer de sarcină, Electrozi.*

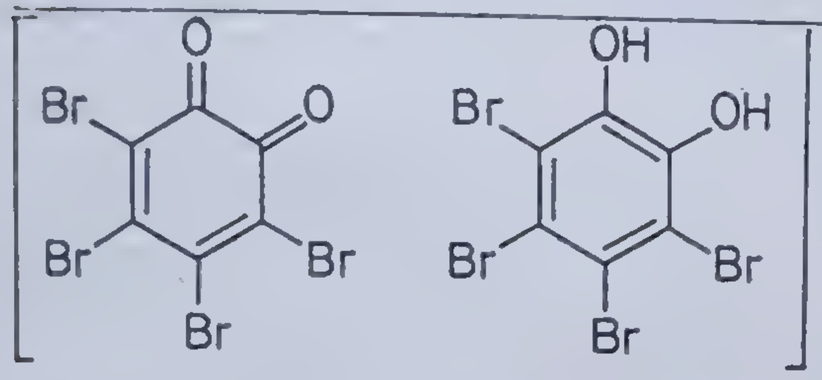
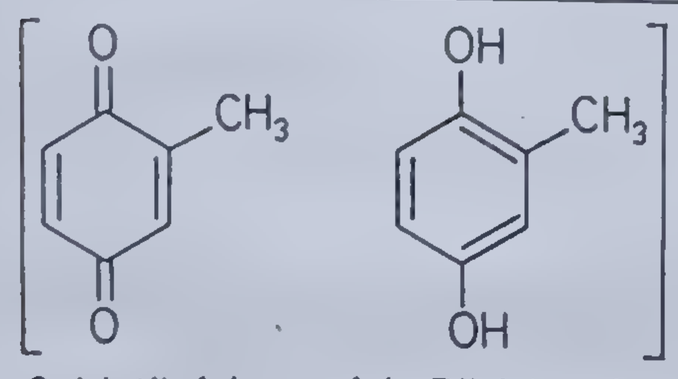
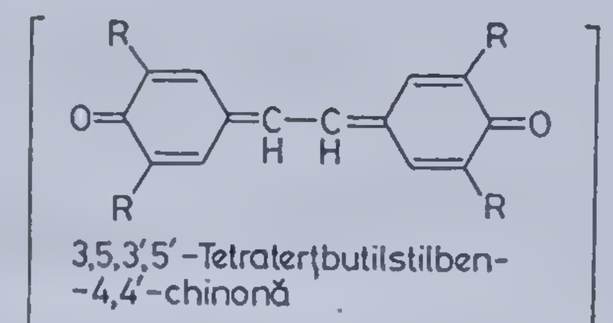
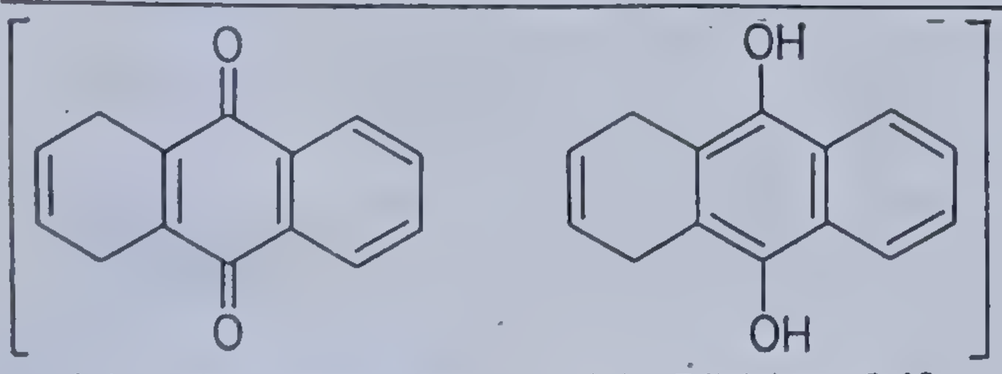
Bibl.: Nenițescu, C. D., *Chimie organică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1979.

CHINHIDRONE, combinații moleculare din clasa complecșilor cu transfer de sarcină, în care acceptorul este o chinonă sau un compus cu structură înrudită. O primă categorie, **c.** tipice, o formează cele alcătuite dintr-o chinonă și hidrochinona corespunzătoare, pentru care cel mai simplu reprezentant este chinhidrona propriu-zisă (v. *Chinhidronă*). Alte cîteva exemple sînt date în tabelul 1.

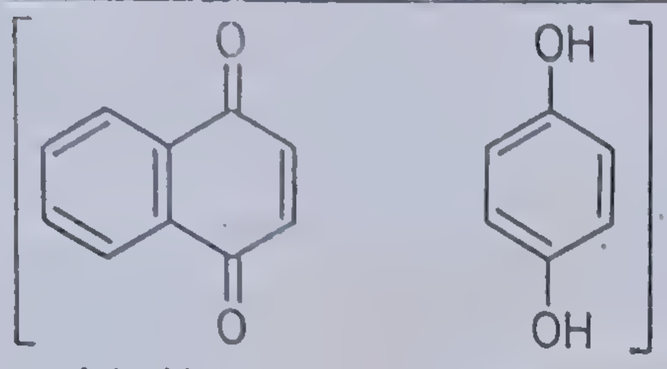
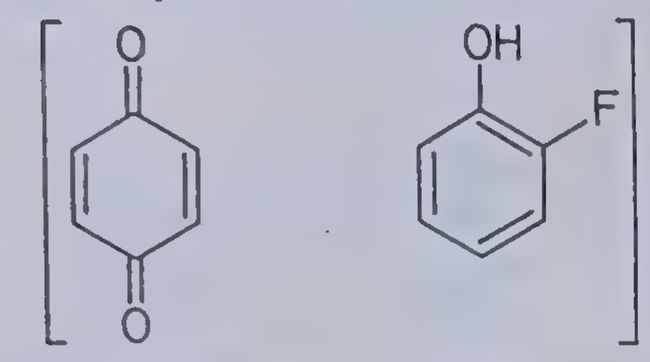
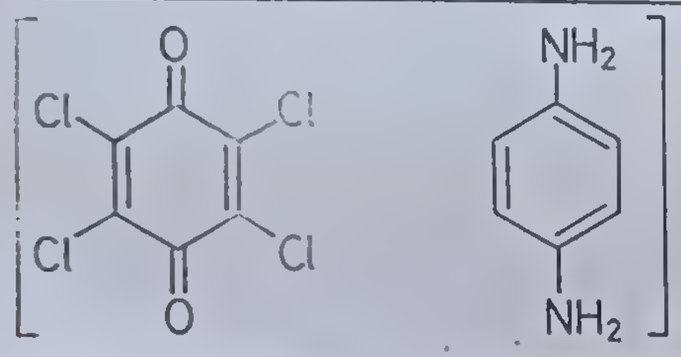
O altă categorie o formează **c.** în care acceptorul este o chinonă, iar donorul un compus aromatic din clasa fenolilor, aminelor, hidrocarburilor etc., cum sînt cele menționate în tabelul 2. În a treia categorie se înscriu **c.** în care acceptorul este un compus cu structura asemănătoare chinonelor, din care două exemple apar în tabelul 3.

Nu în toate combinațiile moleculare din clasa **c.** raportul între componente este de 1 : 1. În **c.** formată din 1,4-benzochinonă și oxihidrochinonă (sin. 1, 2, 4-trihidroxibenzen) raportul este de 3 : 4. **C.** sînt substanțe solide, colorate. Culoarea lor este mai închisă decît aceea a componentelor. Unele **c.** sînt stabile și în soluție sau în topitură, cele mai multe însă numai în starea solidă. Stabilitatea lor este cu atît mai mare cu cît caracterul donor respectiv acceptor al partenerilor este mai

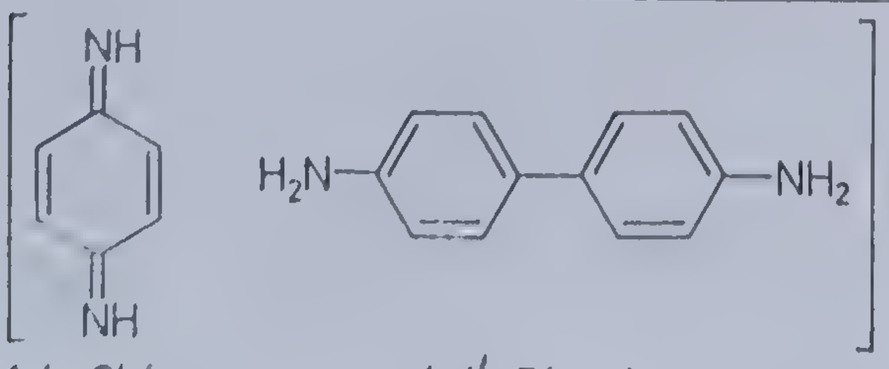
Proprietăţile fizice ale unor chinhidrone tipice *Tabelul 1*

Tipuri de chinhidrone	p.t., °C	Culoarea
 3,4,5,6-Tetrabromo-1,2-benzochinonă — 1,2-Dihidroxi-3,4,5,6-tetrabromobenzen	110 (desc.)	neagră
 2-Metil-1,4-benzochinonă — 1,4-Dihidroxi-2-metilbenzen	96...97	neagră-verzuie
 3,5,3′,5′-Tetraterţbutilstilben-4,4′-chinonă — 3,5,3′,5′-Tetraterţbutil-4,4′-dihidroxistilben; R = terţbutil	276...280	neagră-verzuie
 1,4-Dihidro-9,10-antrachinonă — 1,4-Dihidro-9,10-dihidroxiantracen	213...214	violetă

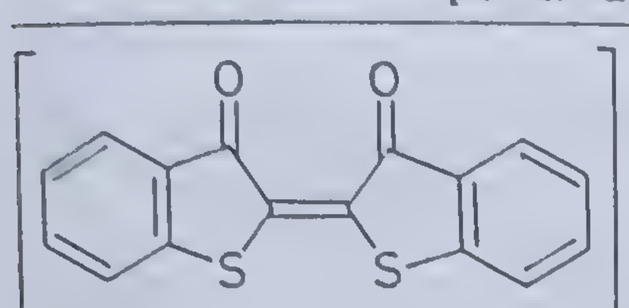
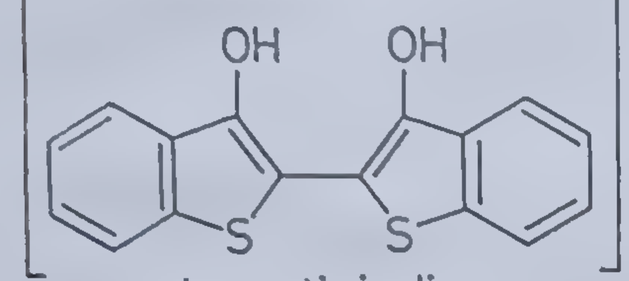
Proprietăţile fizice ale altor tipuri de chinhidrone *Tabelul 2*

Tipuri de chinhidrone	p.t., °C	Culoarea
 1,4-Nafto-chinonă — 1,4-Dihidroxi-benzen	124	roşie-brună cu reflexe verzui
 1,4-Benzo-chinonă — 2-Fluoro-fenol	57	roşie
 2,3,5,6-Tetracloro--1,4-benzochinonă — 1,4-Diamino-benzen	—	albastru-închis
3,4,5,6-Tetracloro--1.2-benzochinonă — 1,2,3,4,5,6-Hexa-metilbenzen	140...143	neagră-verzuie

Proprietăţile fizice ale altor tipuri de chinhidrone *Tabelul 3*

Tipuri de chinhidrone	p.t., °C	Culoarea
 1,4-Chinon-diimină — 4,4'-Diamino-bifenil	128 (desc.)	roşu-închis

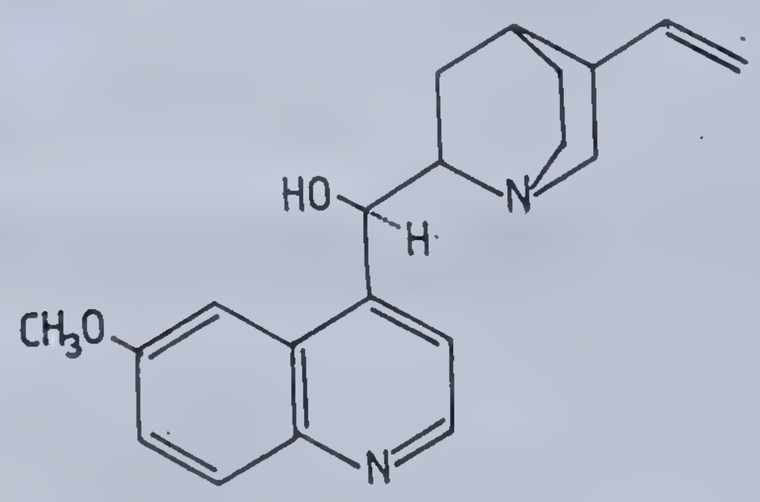
Proprietăţi fizice ale altor tipuri de chinhidrone *Tabelul 3 (continuare)*

Tipuri de chinhidrone	p.t., °C	Culoarea
 Tioindigo  Leucotioindigo	—	neagră

pronunţat (v. *Complecşi cu transfer de sarcină*). **C.** se obţin prin amestecarea soluţiilor celor doi componenţi într-un solvent potrivit. V. şi *Chinone*.

Bibl.: Nenițescu C. D., *Chimie organică*, vol. II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1979.

CHINIDINĂ, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, alcaloid cu masa mol. 324,40, pulbere microcristalină albă, fără miros, cu gust amar, uşor solubilă în cloroform, solubilă în alcool şi eter, greu solubilă în apă; p.t. 168 ... 172°C, $[\alpha]_D^{20}$ 250—260° (1,6% alcool), $[\alpha]_{20}^{15}$ + 236,8° (97% alcool), + 243,5° (99% alcool) sau 230° ($CHCl_3$). **C.** cristalizează cu 2,5 mol. H_2O din soluţie apoasă



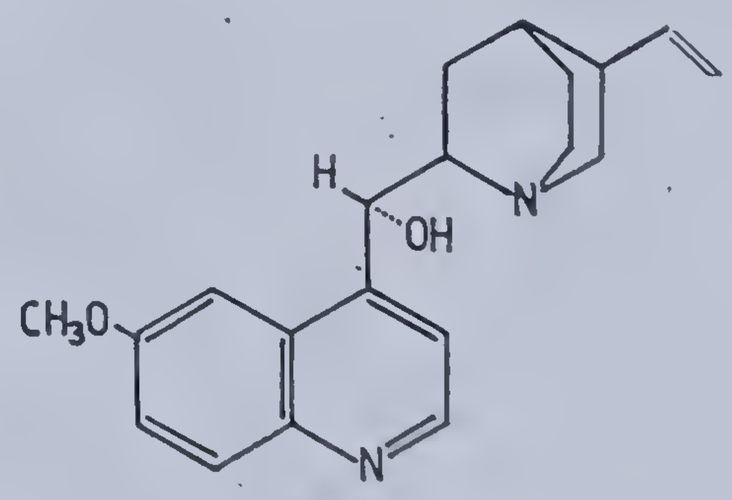
1

de alcool şi pierde 0,5 H_2O prin expunere la aer. **C.** este un diastereoizomer al chininei, fiind izolată de asemenea din scoarţa arborelui de chinină, în special din speciile *Cinchona amygdalifolia*, *C. calisaya* şi *C. pitayensis*.

C. are multe din proprietăţile farmacologice ale chininei, antimalarică, antipiretică etc., dar acţiunea e. asupra muşchiului cardiac este mai specifică şi mai puternică decît a chininei. Se foloseşte în prevenirea sau suprimarea unor aritmii cardiace, ca: fibrilaţia atrială, tahicardia supraventriculară paroxistică, extrasistole etc. **C.** formează cu acizi săruri bazice sau neutre, dintre care cea mai utilizată este: sulfatul de c., sulfatul bazic de c., $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2\ H_2SO_4,\ 2H_2O$, masa mol. 782,97, $[\alpha]_D^{20}$ 264—275° (HCl 0,1 N), $[\alpha]_D^{15}$ +247,8° (H_2O) sau + 256,4° (H_2SO_4 0,1 N). Se prezintă ca o pulbere microcristalină albă sau cristale aciculare, fără miros, cu gust amar, uşor solubilă în alcool şi cloroform, greu solubilă în apă, practic insolubilă în eter.

Bibl.: Goorman, L. S., Silman, A., *Bazele farmacologice ale terapeuticei*, Ed. Medicală, 1960; Glasby, J. S., *Encyclopedia of the Alkaloids*, Plenum Press, New York, 1976, vol. 2, *Farmacopeea Română*, ed. a IX-a, Ed. Medicală, 1976.

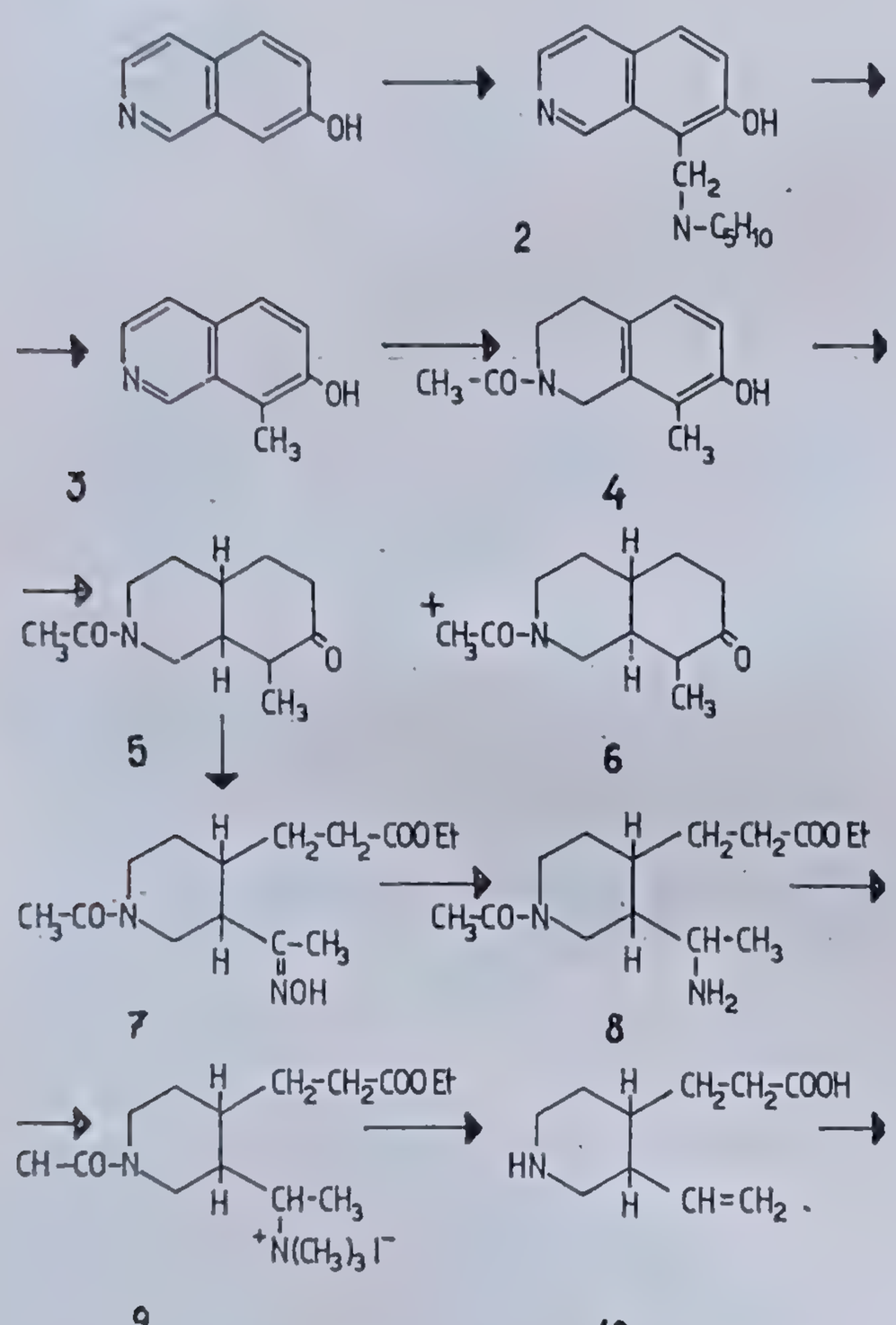
CHININĂ (1), $C_{20}H_{24}N_2O_2$, alcaloid cu masa mol. 324,44, pulbere microcristalină albă, fără miros, cu gust amar. **C.** cristalizează din apă, alcool, eter, ca trihidrat, pierzînd 1 mol H_2O la 15°C şi devine anhidră la 125°C. Pulberea anhidră are p. t. 177°C, $[\alpha]_D$ — 169 (sol. 2% alcool), este solubilă 1 p în 760 p apă la fierbere, 0,8 p alcool etilic, 80 ml benzen, 1,2 ml cloroform, 250 ml eter în 1900 ml apă rece şi insolubilă în eter de petrol. **C.** cristalizează cu 3 moli H_2O, are p. t. 57°C. Soluţia apoasă are reacţie bazică. Se extrage din scoarţa arborilor din genul *Cinchona*, în special *C. officinalis*, care conţine aproxi-

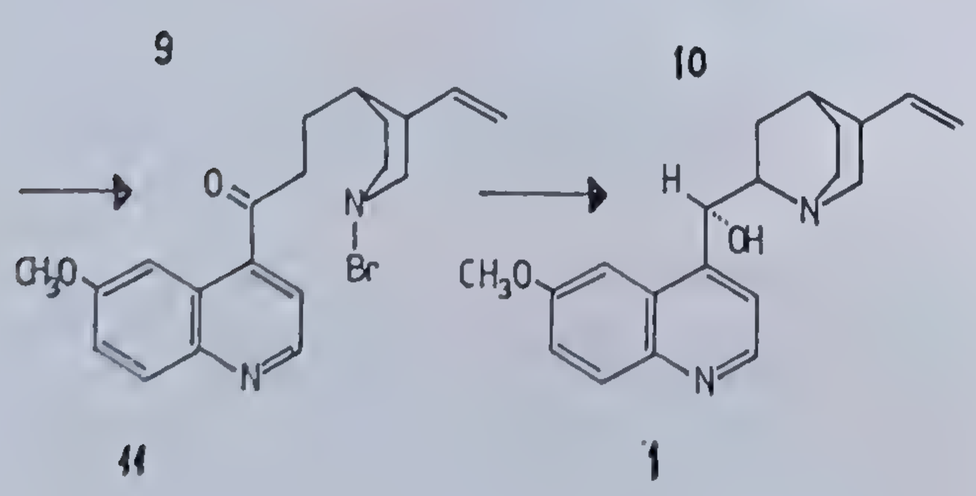


1

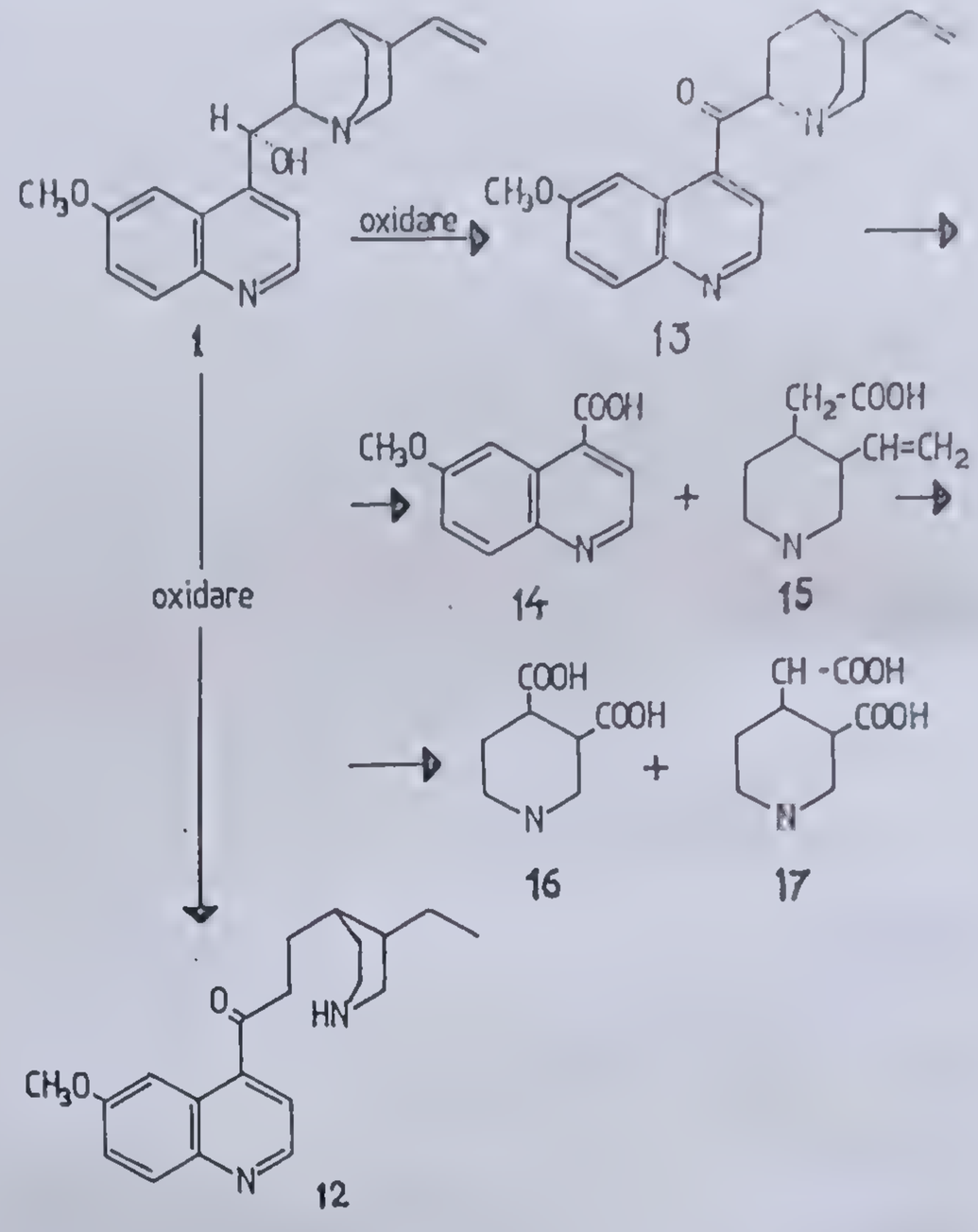
mativ 8% alcaloizi. Materialul vegetal pulverizat se tratează cu apă de var şi benzen. Soluţia extractivă benzenică se tratează cu acid sulfuric, se separă sulfatul de alcaloizii care se purifică şi chinina se separă prin cristalizare fracţionată. Sinteza totală a c. a fost realizată de R. B. Woodward şi W. E. Doering în anul 1944, plecînd de la 7-hidroxiizochinoleină, obţinută din *m*-hidroxibenzaldehidă, prin condensare cu acetat aminoacetaldehidă şi ciclizare cu H_2SO_4. Condensarea 7-hidroxiizochinolelnei cu formaldehidă şi piperidină duce la o amină 2 care prin reducere trece în 7-hidroxi-8-metiliizochinoleină 3. Prin hidrogenare catalitică şi acetilare se obţine compusul 4 care prin hidrogenare trece în două cetone stereoizomere 5 şi 6, izomerul *cis* 5 separîndu-se sub forma unui hidrat cristalizat. Prin tratarea acestuia cu nitrit de etil şi etoxid de sodiu

se rupe inelul carbocielic şi se obţine o oximă **7** care se reduce la amină **8**, se metilează cu iodură de metil la compusul **9** şi prin degradare Hoffman duce la homomerochinen **10** sub formă cis (±), care după benzilare şi condensare cu esterul etilic al acidului chininic trece în (±)-chinotoxina **11**. Se separă (+)-chinotoxina cu ajutorul acidului (+)-tartric. Chinotoxina tratată cu hipobromit de sodiu dă un *N*-brom-derivat care elimină HBr sub influenţa etoxidului de sodiu, cu închiderea ciclului chinuclidinic şi formarea c. **1**, conform schemei:





Prin oxidare menajată cu acid cromic, c. se transformă în chininonă **13**, iar prin oxidare mai puternică aceasta trece în acid *chinic* **14** şi *marochinen* **15** care prin oxidare cu $KMnO_4$ se transformă în acidul cincloiponic **16** şi acidul loiponic **17**. *Prin fierbere* cu acid sulfuric, acid acetic sau în prezenţa unui oxiacid, peste 100°C, se transformă în chinotoxină **12** care este mai toxică decît c.:



C. se supune reacţiilor generale ale alcaloizilor şi unor reacţii specifice ca: reacţia de fluorescenţă, reacţia eritrochininei, reacţia lactică, reacţia herapatitei, reacţia taleochininică. C. are activitate antimalarică, acţionînd asupra formelor asexuate tinere de *Plasmodium vivax* şi *Pl. malariae*. În doze mici este excitant al sistemului nervos central, iar în doze medii este sedativ. Se întrebuinţează ca analgesic şi antitermic în nevralgii, migrene, asociată cu hipnotice. De asemenea, este un depresor cardiac folosit în tahicardie şi aritmie, mai ales după un tratament digitalic. C. asociată cu uretan se foloseşte ca sclerozant al varicelor. C. nu acţionează ca avortiv decît în doze toxice, dar intensifică contracţiile uterului gravid, în doze moderate. C. produce la unele persoane intoleranţă, chiar în doze terapeutice. În doze mari este toxică, dar chiar administrată în doze terapeutice, timp îndelungat, produce fenomene adverse cunoscute sub numele de „cinconism" (tulburări de vedere, auz, gastro-intestinale, ale aparatului circulator etc.). Fiind un alcaloid bibazic, formează săruri bazice sau neutre. Toate sărurile de c. au acţiunea c. bazice, unele prezintă însă acţiune terapeutică specifică datorită anionului, ca de ex.: bromhidratul de c. este sedativ, glicerofosfatul de c. este tonic al sistemului nervos, valerianatul de c. este antispasmodic.

Sulfatul de c., sulfat bazic de c., $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2\,H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; masa mol. 782,17°, pulbere cristalizată acicular, de culoare albă, fără miros, cu gust foarte amar. Este greu solubilă în apă rece şi alcool, solubilă 1/35 în apă fierbinte. Sub influenţa luminii se îngălbeneşte.

Sulfatul neutru de c., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$, masa mol. 422,48, cristale incolore, strălucitoare, aciculare fine sau pulbere albă cristalină, fără miros, cu gust amar, solubilă în apă 1/30, la 40°C, puţin solubilă în alcool, foarte greu solubilă în cloroform şi eter $[\alpha]_D^{20}$ — 224 pînă la — 231°C (2% în HCl 0,1 *N*). Pulberea este fluorescentă şi se îngălbeneşte la lumină.

Clorhidratul de c., clorhidrat bazic de c., $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$, masa mol. 396,90, p.t. 158...156°C (anhidru), $[\alpha]_D^{3}$ — 245° pînă la — 253°C (2% în HCl 0,1 *N*); $[\alpha]_D^{17}$ —57,1°

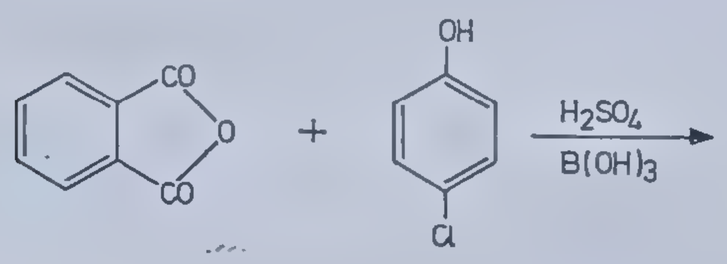
$CHCl_3$) și —133,7°C (H_2O); $[\alpha]_D^{15}$ —145,5°C (97% alcool); pulbere cristalină albă sau cristale lungi, mătăsoase, albe, fără miros, cu gust amar, ușor solubilă în alcool, solubilă în apă, greu solubilă în eter.

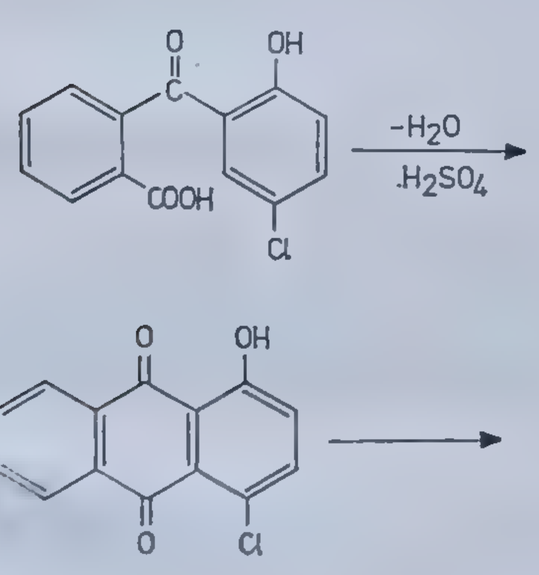
Bromhidratul de **c.**, $C_{30}H_{34}N_2O_2 \cdot HBr \cdot H_2O$, masa mol. 423,30, p.t. 200°C după înmuiere la 152°C, cristale aciculare, albe, mătăsoase, fără miros, cu gust amar, ușor solubile în cloroform și glicerină, solubile în alcool și în apă 1 p /50 p, mai ușor la cald.

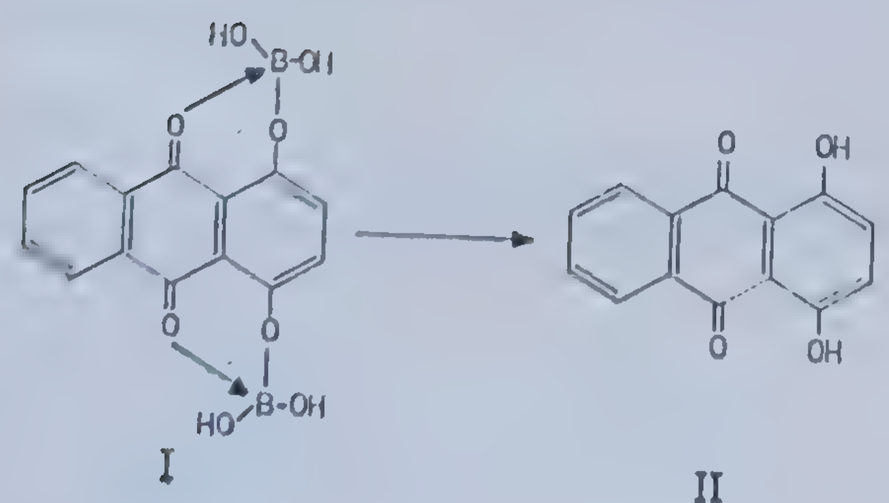
Etilcarbonatul de **c.**, $C_{33}H_{29}N_2O_4$, masa mol. 392,47, pulbere cristalină albă, fără miros, fără gust, puțin solubilă în apă, solubilă în alcool și cloroform.

Bibl.: Nenițescu C. D., *Chimia organică*, Ed. Didactică și Pedagogică, ed. a VII-a, vol. 2, 1950; Glasby J. S. *Encyclopedia of the Alkaloids*, Plenum Press, New York 1976, vol. II; *Farmacopeea Română*, ed. a IX-a, Ed. Medicală, 1976; Cionga E. și Avram, L. *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, 1978

CHINIZARINĂ, 1,4-dihidroxiantrachinona, II, $C_{14}H_8O_4$, masa mol. 240,22, cristale aciculare roșiatice cu p.t. 200 ... ... 202°C, sublimează. Este solubilă în alcool, eter, alcalii. **C.** se fabrică industrial prin condensarea anhidridei ftalice cu 4-clorofenol sau hidrochinonă, în acid sulfuric concentrat și în prezența acidului boric, la temperatura de 194°C. Acidul boric ușurează înlocuirea atomului de clor și stabilizează **c.** prin formarea esterului boric I complex, solubil în acid sulfuric, ester care ulterior prin fierbere în soluție apoasă acidă se descompune cu formarea **c.** care precipită, se filtrează, se spală și se usucă. **C.** se purifică prin recristalizare sau sublimare.

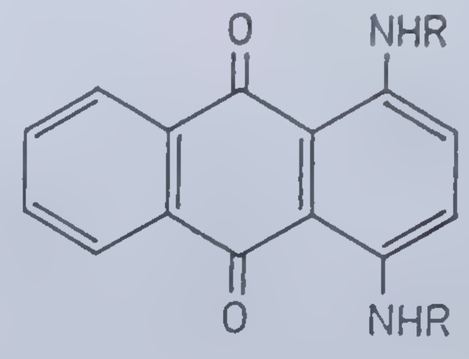






I II

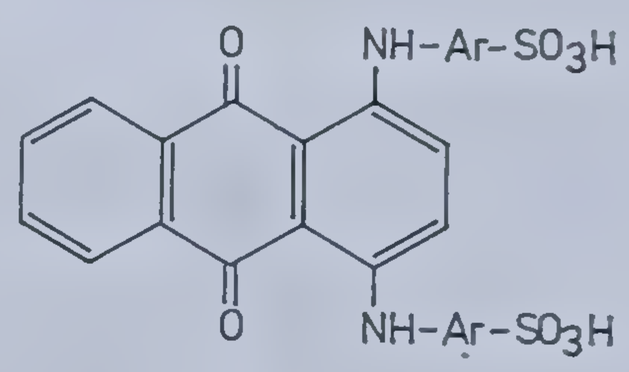
C. este un intermediar important pentru obținerea unor coloranți antrachinonici acizi și de dispersie. Prin tratarea **c.** cu amine corespunzătoare se obțin coloranți de dispersie albaștri cu formula generală **III**, iar prin tratarea **c.** cu amine aromatice, urmată de sulfonare, rezultă coloranți acizi verzi, cu formula generală **IV**.



III

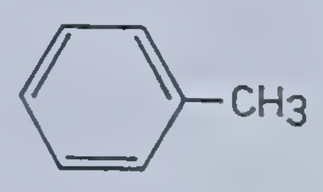
în care

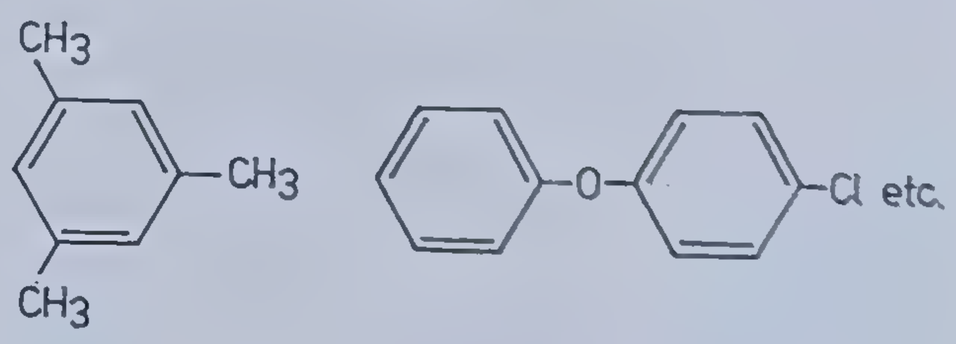
$R = CH_3, CH_2-CH_2OH$ etc.



IV

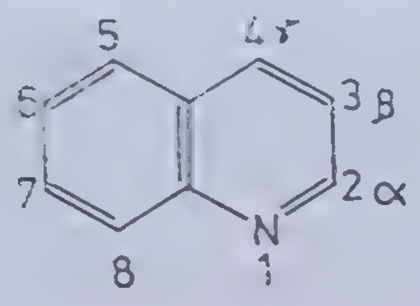
în care

Ar = 



Bibl.: Venkataraman K., *Synthetic Dyes*, New York, 1952; Lubs H. A., *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, New York, 1955, Reinhold Publishing Corporation; Reichel J., *Tehnologia coloranților antrachinonici*, Ed. Academiei R. S. România, 1962, p. 66, 116, 154.; Floru L., Urseanu F., *Chimia și tehnologia intermediarilor aromatici și coloranților organici*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.

CHINOLINĂ (2,3-benzopiridină), C_9H_7N, masa mol. 129,15, lichid incolor, p. t. —22°C, p. f. 238°C, $d_4^{18,2}$ 1,0936, $n_D^{18,2}$ 1,62928, cu miros caracteristic, insolubilă în apă, miscibilă cu majoritatea solvenților organici, antrenabilă cu vapori de apă. În stare pură se păstrează incoloră, în prezența unor urme de impurități se înbrunează prin conservare. **C.** este cap de serie al unei clase importante de compuși heterociclici cu caracter aromatic, derivați formal prin înlocuirea unei grupe metinice



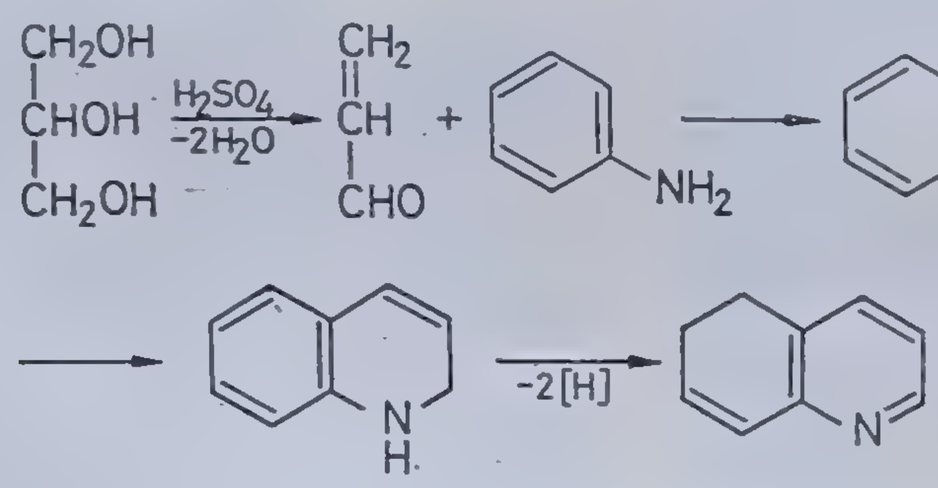
(—CH=) din poziția α a naftalinei cu un atom de azot (—N=) izoelectronic. **C.** a fost identificată prima dată de Runge în 1834 în gudronul cărbunilor de pământ și denumită leukol. Gerhardt a obținut apoi **c.** în 1842 prin distilarea chininei cu KOH. Denumirea de **c.** a fost dată de Berzelius în 1844 și definitiv adoptată după ce Hofmann a dovedit identitatea dintre leukol și produsul izolat prin descompunerea chininei. Nucleul chinolinic se regăsește în clasa alcaloizilor chinolinici izolați din cinchona și angostura, din care fac parte chinina, chinidina, cinconina, cinconidina etc. **C.** și unele alchilchinoline (chinaldina, lepidina) se izolează din fracția de ulei mediu (170 ... 240°C) de la distilarea gudroanelor cărbunilor de pământ prin extracție cu acizi.

Metode de sinteză

Pentru sinteza nucleului chinolinic s-au imaginat numeroase procedee prin care se construiește ciclul piridinic prin reacția unei amine aromatice cu un sinton de trei atomi de carbon.

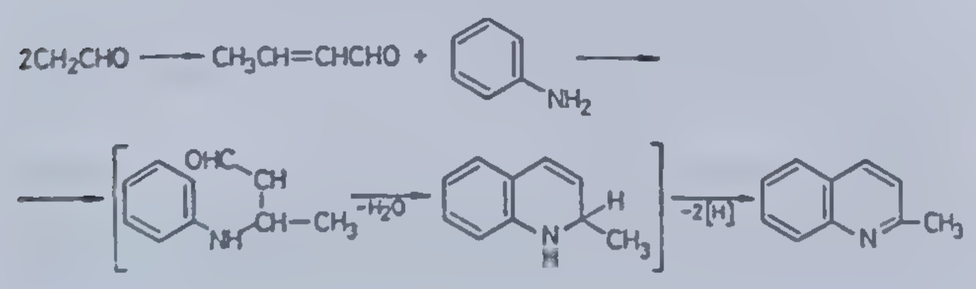
A. Sinteza **c.**

Metoda Skraup (1880) constă în încălzirea unei amine aromatice cu glicerol și acid sulfuric concentrat în prezența unui oxidant slab ca nitrobenzenul (nitroderivatul corespunzător aminei aromatice utilizate), acid arsenic, clorură ferică, acid boric. În aceste condiții sintonul intermediar este acroleina rezultată prin deshidratarea glicerolului.



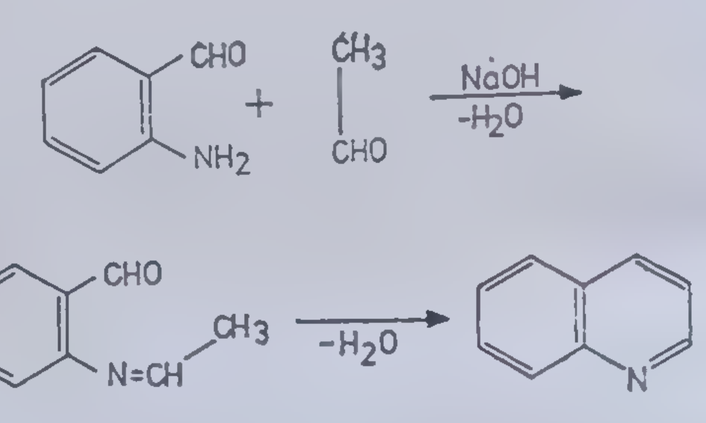
Metoda se aplică la sinteza a numeroși alchilderivați ai **c.** deși cu randamente moderate.

Metoda Doebner Miller (1881), de fapt o extindere a metodei Skraup, constă în tratarea aminei aromatice cu o aldehidă alifatică în exces, în prezență de acid clorhidric și clorură de zinc. În prima etapă a reacției are loc condensarea crotonică a aldehidei. Se poate lucra și cu compuși carbonilici α, β-nesaturați preformați:

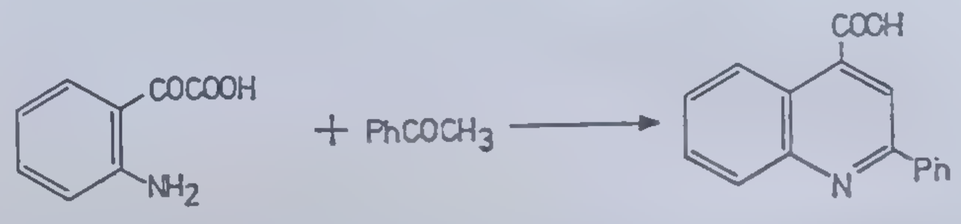


Prin reacția anilinei cu acidul piruvic și benzaldehidă rezultă atofan (cincofen, acid 2-fenil-4-chinolincarboxilic), un medicament utilizat în tratamentul gutei.

Metoda Friedländer (1882) utilizează *o*-aminobenzaldehidă și acetaldehidă sau un alt compus carbonilic cu o grupă α-CH_2, de ex. acetofenonă:

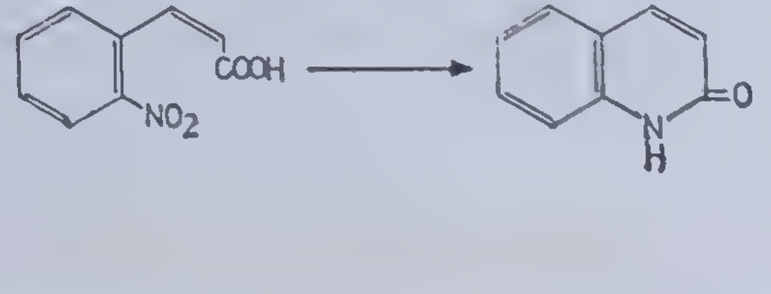


În loc de *o*-aminobenzaldehidă, mai greu accesibilă, se poate folosi acidul isatinic. Pfitzinger a obținut astfel atofanul în 1886 prin reacția acidului isatinic cu acetofenonă:

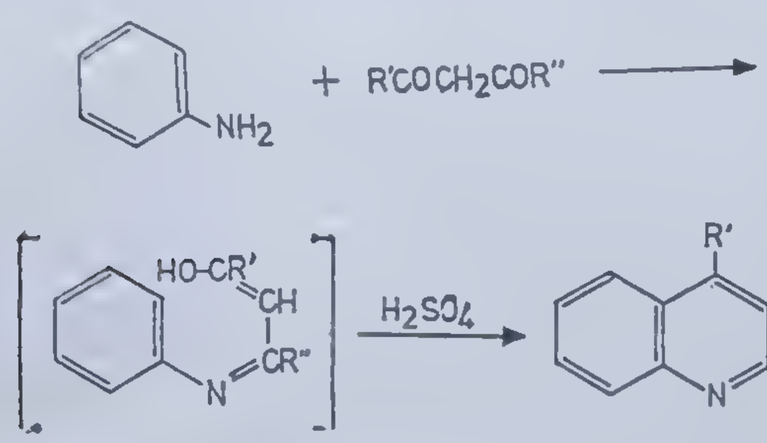


Metoda Baeyer-Drewsen (1882), ciclizarea reductivă a metil *o*-nitrostiril cetonelor la tratarea cu staniu sau zinc în acid clorhidric:

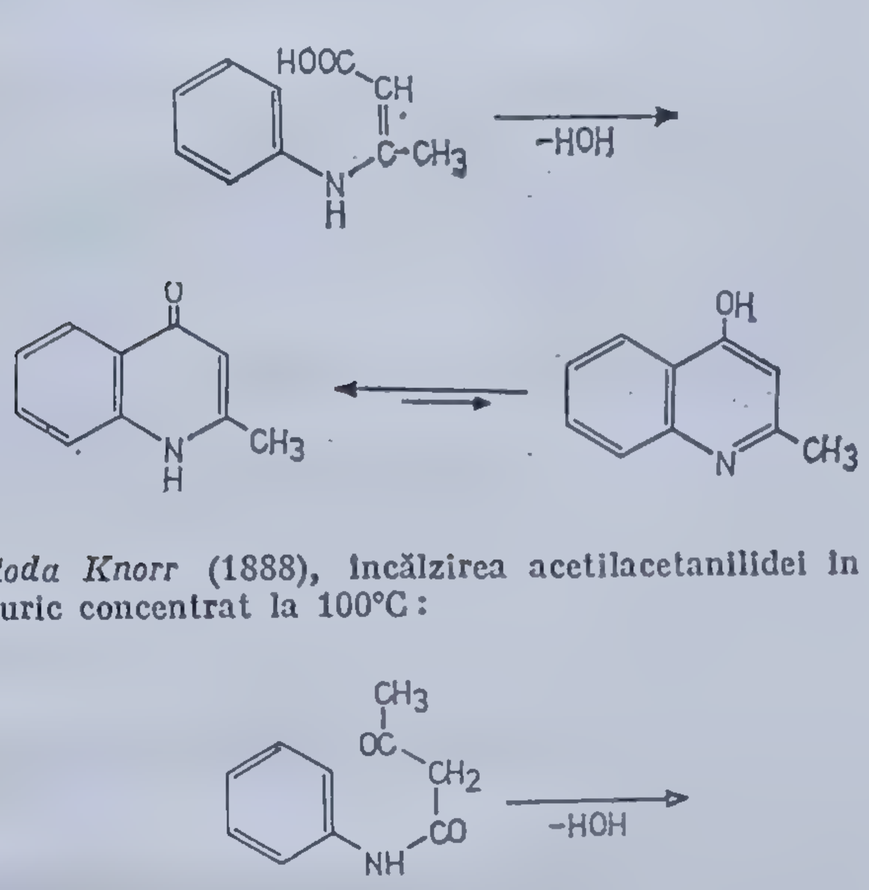
Un alt procedeu de ciclizare aplicat de Chiozza în 1852 la sinteza carbostirilului (2-chinolonă) se bazează pe reducerea acidului *cis-o*-nitrocinamic cu sulfură de sodiu:



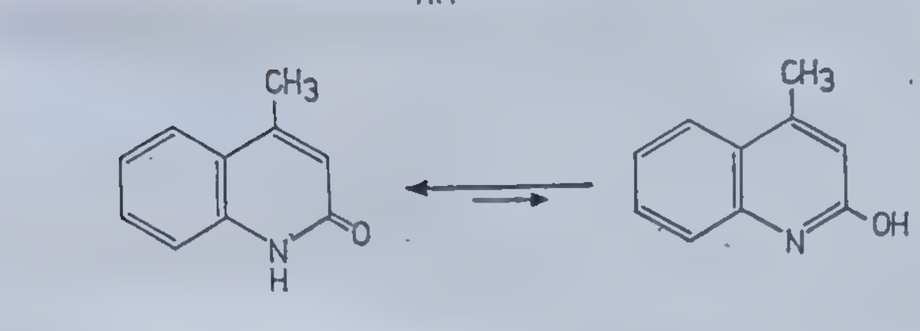
Metoda Combes (1887), condensarea aminelor aromatice cu β-dicetone urmată de ciclizarea anililor formaţi, în prezenţă de acid sulfuric:



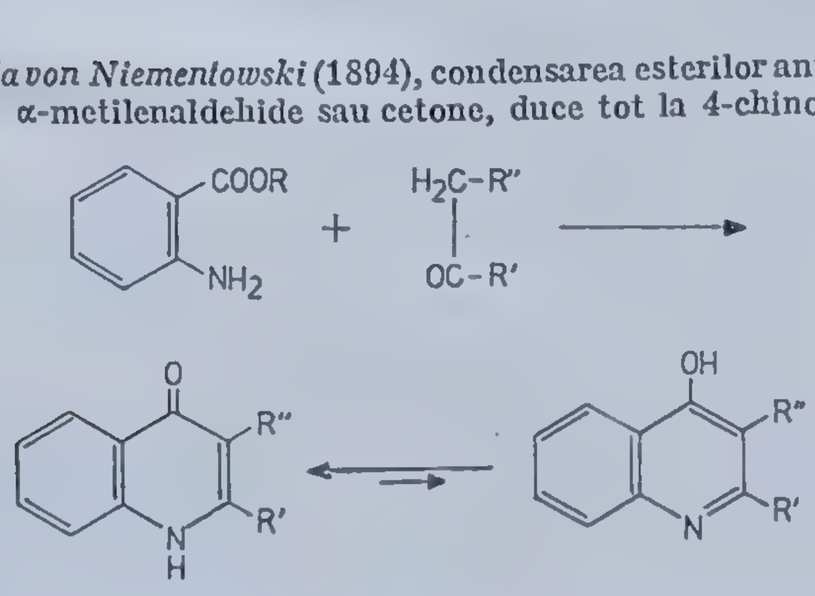
B. Sinteza chinolonelor
Metoda Conrad-Limpach (1887), ciclizarea acidului β-anilinocrotonic prin încălzire în mediu inert (Dowtherm) la 250°C duce la 4-chinolone:



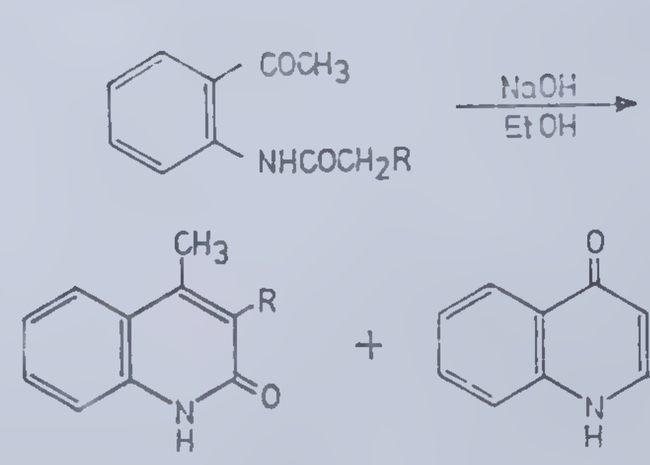
Metoda von Niementowski (1894), condensarea esterilor antranilici cu α-metilenaldehide sau cetone, duce tot la 4-chinolone:



Metoda Knorr (1888), încălzirea acetilacetanilidei în acid sulfuric concentrat la 100°C:

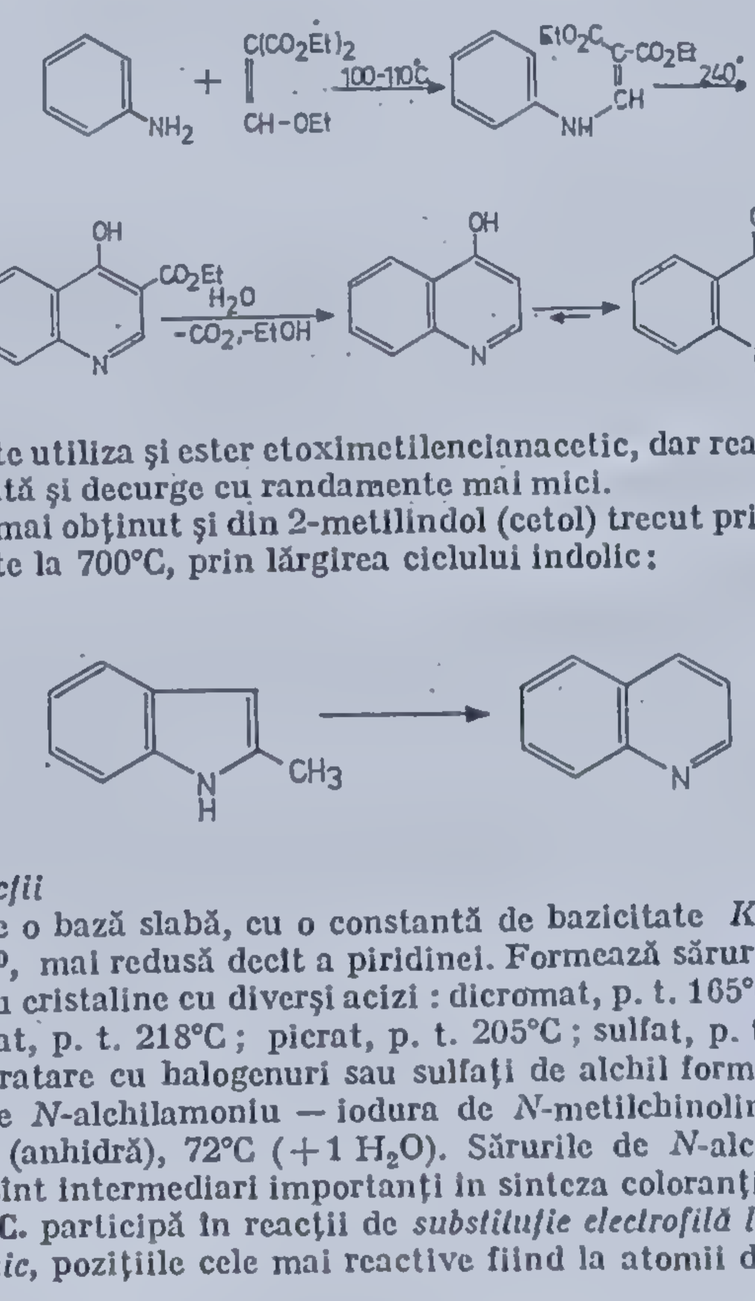


Metoda Camps (1899), ciclizarea *o*-acilaminoacetofenonelor sub acţiunea alcalilor, duce la un amestec de 2- şi 4-chinolone:

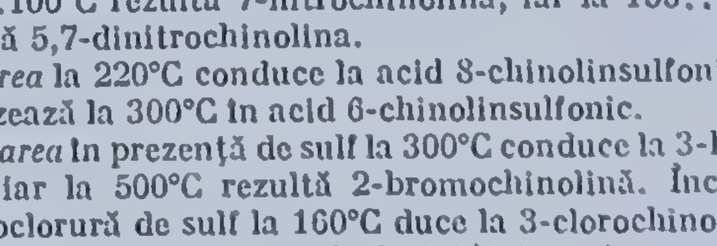


Raportul celor doi produşi izomeri depinde de natura grupei R. Cînd R este H, Ph, COPh, se formează preponderent α-chinolone.

Metoda Gould-Jacobs (1939), condensarea anilinei cu ester etoximetilenmalonic la cca 100°C, urmată de ciclizare, decarboxilare şi hidroliză la cca 240 ... 250°C, duce la 4-chinolone:



Se poate utiliza şi ester etoximetilencianacetic, dar reacţia este mai lentă şi decurge cu randamente mai mici.
C. s-a mai obţinut şi din 2-metilindol (cetol) trecut prin tuburi încălzite la 700°C, prin lărgirea ciclului indolic:



Reacţii
C. este o bază slabă, cu o constantă de bazicitate $K_b = 3{,}2 \cdot 10^{-10}$, mai redusă decît a piridinei. Formează săruri de chinoliniu cristaline cu diverşi acizi: dicromat, p. t. 165°C; cloroplatinat, p. t. 218°C; picrat, p. t. 205°C; sulfat, p. t. 164°C. Prin tratare cu halogenuri sau sulfaţi de alchil formează săruri de *N*-alchilamoniu — iodura de *N*-metilchinoliniu, p. t. 133°C (anhidră), 72°C (+1 H_2O). Sărurile de *N*-alchilchinoliniu sînt intermediari importanţi în sinteza coloranţilor cianinici. C. participă în reacţii de *substituţie electrofilă la nucleul benzenic*, poziţiile cele mai reactive fiind la atomii de carbon 5 şi 8.

Nitrarea la 0°C în prezenţă de acid sulfuric duce la un amestec de 5- şi 8-nitrochinolină (în care predomină izomerul în poziţia 8). Cu acid azotic la cald se formează 5,7-dinitrochinolina. Prin tratarea c. cu dioxid de azot diluat cu dioxid de carbon la 95...100°C rezultă 7-nitrochinolina, iar la 155...160°C se formează 5,7-dinitrochinolina.
Sulfonarea la 220°C conduce la acid 8-chinolinsulfonic, care se izomerizează la 300°C în acid 6-chinolinsulfonic.
Bromurarea în prezenţă de sulf la 300°C conduce la 3-bromochinolină, iar la 500°C rezultă 2-bromochinolină. Încălzirea c. cu protoclorură de sulf la 160°C duce la 3-clorochinolină.
Substituţia nucleofilă în nucleul piridinic se face prin reacţia cu agenţi nucleofili, preferenţial în poziţia 2. În reacţia cu amiduri alcaline, în xilen sau toluen, sau prin reacţia cu amidură

de bariu în amoniac lichid, rezultă 2-aminochinolina, iar prin încălzire cu hidroxizi alcalini sau cu clorură de var se formează 2-chinolona (carbostiril). Metilarea **c.** se face tot în poziția 2 la tratarea cu reactivi Grignard sau organolitici. Derivații **c.** în pozițiile 2 și 4 prezintă proprietăți chimice asemănătoare derivaților corespunzători de piridină. La fel cu 2- și 4-aminopiridinele, 2- și 4-aminochinolinele nu se diazotează; 2- și 4-chinolonele prezintă, ca și 2- și 4-piridonele, tautomerie cetoenolică. Tendința protonului grupei OH de a migra la azotul din ciclu este foarte marcată datorită acidității ridicate a hidroxilului și bazicității azotului. Tautomerii sînt stabilizați în forma fără sarcină, ceea ce deplasează mult echilibrul spre formele cetonice. Hidroxichinolinele cu grupa OH fixată în nucleul benzenic manifestă proprietăți tipice de fenoli. Prin acțiunea agenților oxidanți este mai ușor atacat nucleul benzenic al **c.** Astfel, la tratarea cu permanganat de potasiu se formează acid chinolinic (acid 2,3-piridindicarboxilic). Oxidarea cu dioxid de seleniu și acid sulfuric la fierbere, urmată de decarboxilarea acidului chinolinic, reprezintă una din metodele industriale de sinteză a acidului nicotinic. Oxidarea alchilchinolinelor duce la acizii chinolincarboxilici corespunzători. Prin reacția cu peracizi (acid peracetic, perbenzoic, perftalic), **c.** formează *N*-oxidul. Oxidarea cu acid hipocloros duce la carbostiril. Nucleul piridinic al **c.** se hidrogenează ușor la 1, 2, 3, 4-tetrahidrochinolină, lichid cu p. f. 248°C. Hidrogenarea se poate efectua fie cu sodiu și alcool, staniu și acid clorhidric, fie catalitic. 1, 2, 3, 4-tetrahidrochinolinele sînt baze de tăria aminelor alifatice secundare. Hidrogenarea totală la decahidrochinolină, solid cu p. t. 48°C și p. f. 204°C, se face doar catalitic cu Ni sau Pd. Decahidrochinolina are doi atomi de carbon asimetrici (C_9 și C_{10}) și a putut fi separată în enantiomeri. Prin dehidrogenarea pe Pt a decahidrochinolinei se obține 5, 6, 7, 8-tetrahidrochinolină. Prin reducerea **c.** cu hidrură de litiu și aluminiu se formează 1,2-dihidrochinolină, un produs instabil care la aer se reoxidează la **c.** și care se disproporționează ușor la **c.** și 1, 2, 3,4-tetrahidrochinolină.

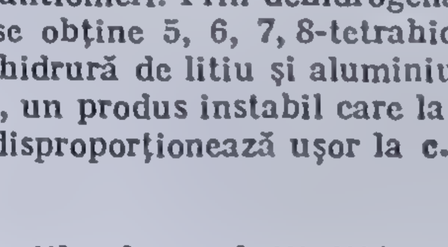
Derivați

Cu excepția derivaților de **c.** substituiți în pozițiile 2 și 4, care au proprietăți foarte asemănătoare cu derivații corespunzători din seria piridinei, ceilalți derivați manifestă proprietăți caracteristice compușilor aromatici din grupa naftalinei.

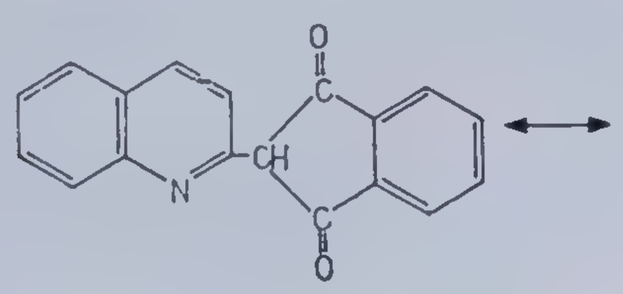
Alchilchinoline

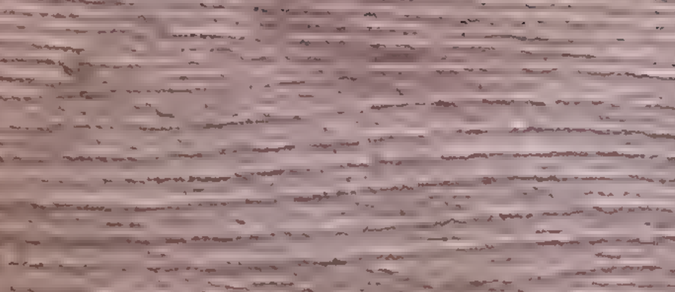
Grupa metil din pozțiile 2 și 4 ale nucleului chinolinic este puternic activată și participă în reacții de condensare cu compuși carbonilici, esteri, halogenuri de acil, epoxizi, reacții de tip Michael sau Mannich. 2-alchilchinolinele se metalează ușor cu metale alcaline și participă la reacții de alchilare.

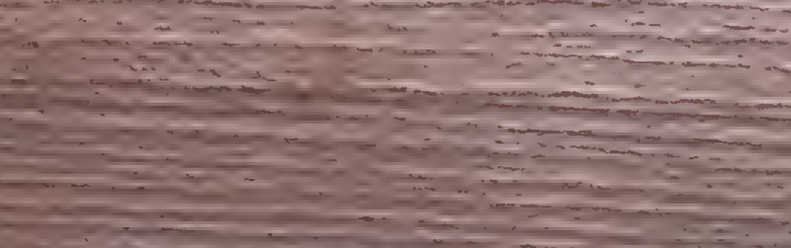
Chinaldina (2-metilchinolină), $C_{10}H_9N$, masa mol. 143,19, lichid incolor cu miros de **c.**, p. t. −2°C, p. f. 247,6°C, 122°C /18 mm Hg, d_4^{20} 1,0585, n_D^{20} 1,61257, greu solubilă în apă, solubilă în alcool, eter etilic, cloroform. Se găsește în gudroanele

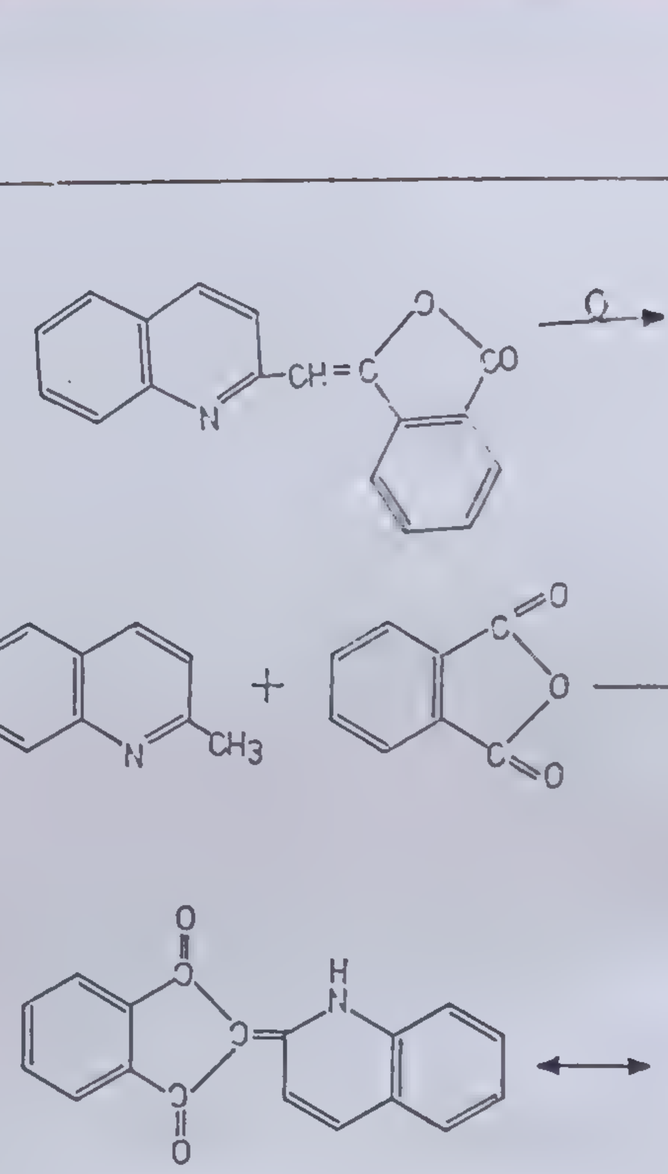


de cărbuni. Se prepară prin metodele Friedländer, Doebner-Miller sau Skraup. Chinaldina se condensează cu anhidrida ftalică în prezență de clorură de zinc și formează galben de **c.**:



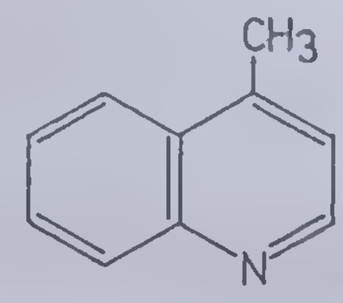






Prin oxidare cu dioxid de seleniu se formează chinolin-2-aldehida. Cu acid cromic și acid sulfuric diluat se formează acid chinolin-2-carboxilic. La oxidarea cu permanganat de potasiu rezultă un amestec de acizi *N*-acetilantranilic, antranilic și oxalic.

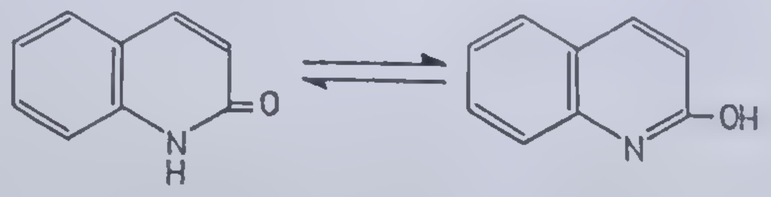
Lepidina (4-metilchinolină), $C_{10}H_9N$, masa mol. 143,19, lichid incolor cu miros specific, p. t. 9 ... 10°C, p. f. 264,2°C, d_4^{20} 1,0868, n_D^{20} 1,6206, greu solubilă în apă, miscibilă cu alcoolul etilic, eterul etilic și ligroina, solubilă în benzen, antrenabilă



cu vapori de apă. Se izolează relativ ușor din fracția chinolinică separată din gudroanele de cărbuni de pămînt datorită temperaturii sale ridicate de fierbere și a insolubilității sulfatului său în etanol. Se obține prin condensarea anilinei cu metil vinil cetonă sau cu 1,3,3-trimetoxibutan. Chinaldina și lepidina cuaternizate la azot se folosesc pentru sinteza unor coloranți importanți pentru fotografia color, cianinele. În tabelul 1 sînt prezentate constantele fizice ale unor alchilchinoline.

Hidroxichinoline (Chinolone)

2-(1H)-Chinolonă (2-hidroxichinolină, carbostiril), C_9H_7NO,



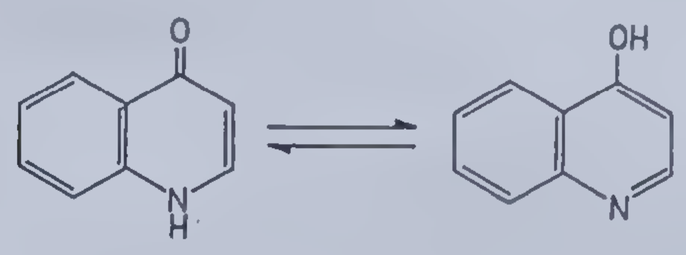
masa mol. 145,16, compus solid, cristalizat cu 1 H_2O, p. t 200°C (anhidru), sublimează, solubil în etanol, eter etilic, apă fierbinte, insolubil în amoniac dar se dizolvă în soluții de hidroxid de sodiu. Se poate prepara prin încălzirea **c.** cu KOH sau $Ba(OH)_2$ sau prin hidroliza 2-cloro - sau 2-aminochinolinei. Prin reacția cu diazometan se *O*-metilează, iar cu iodură de metil se *N*-metilează. Nu dă reacție de culoare cu clorura ferică.

Tabelul 1

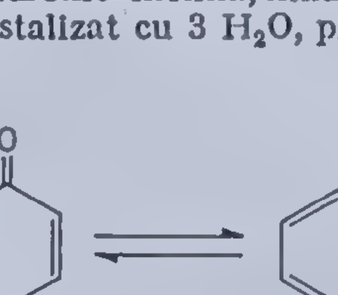
Proprietăţile fizice ale unor alchilchinoline

Compusul	p.t., °C	p.f., °C/mm Hg
2-Metilchinolină	−2	246−247
3-Metilchinolină	16...17	259,6
4-Metilchinolină	9...10	258−260
5-Metilchinolină	19	264/753
6-Metilchinolină	−22	258,6
7-Metilchinolină	39	257,6
8-Metilchinolină		247,8
2-Etilchinolină		256,6
4-Etilchinolină		271−274
2,3-Dimetilchinolină	67	273/750
2,4-Dimetilchinolină		274/756
2,8-Dimetilchinolină	23,4	252/745
3,4-Dimetilchinolină	65	290/737
4,6-Dimetilchinolină		280/754
4,7-Dimetilchinolonă		283/750
4,8-Dimetilchinolină		273/751
5,8-Dimetilchinolină	4...5	265/736
6,8-Dimetilchinolină		268−269
2,3,8-Trimetilchinolină	55...56	280/747
2,4,8-Trimetilchinolină	43	280/746

4(2H)-Chinolona (4-hidroxichinolină, kinurină), C_9H_7NO, masa mol. 145,16, solid cristalizat cu 3 H_2O, pierde apa prin încălzire la 110°C, p. t. 201°C (anh.), solubil în alcool etilic, puţin solubil în apă (100 g apă dizolvă 0,477 g kinurină la 15°C). Se prepară prin decarboxilarea acidului kinurinic (acid 4-hidroxi-2-chinolincarboxilic) sau prin ciclizarea *o*-N-formil-amino-acetofenonei în prezenţă de alcalii.



8-Hidroxichinolină (oxină), C_9H_7NO, masa mol. 145,16, substanţă cristalină cu miros de fenol, p. t. 75,8°C (din EtOH),

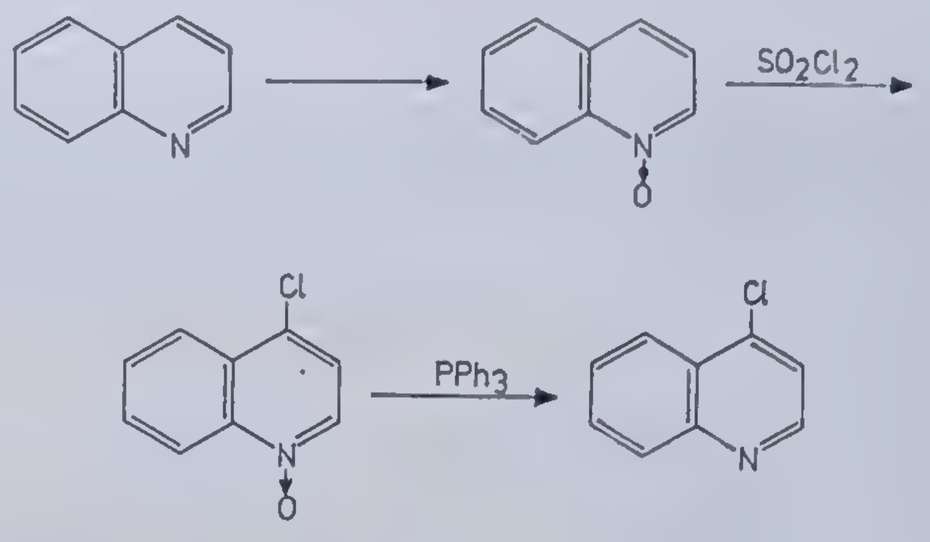


p. f. 266°C/752 mm Hg, sublimează, parţial antrenabilă cu vapori, solubilă în alcool etilic, acetonă, cloroform, benzen, practic insolubilă în apă rece şi eter etilic, solubilă însă în acizi şi alcalii. Se prepară din acid 8-chinolinsulfonic prin topire alcalină la 225°C, prin sinteză Skraup din *o*-aminofenol sau prin hidroliza 8-clorochinolinei cu hidroxid de sodiu în prezenţă de oxid de cupru. Este un agent chelatizant şi se utilizează în chimia analitică la dozarea Al, Mg, Zn, Bi, Cd,Cu, Ni etc. Dă o coloraţie roşie cu clorura ferică în soluţie apoasă, demonstrînd prezenţa grupei fenolice şi absenţa vreunei tautomerii.

8-Chinolinatul de cupru, $(C_9H_6NO)_2Cu$, substanţă solidă galben-verzuie, inodoră, practic insolubilă în apă, manifestă activitate fungicidă şi se utilizează la protecţia materialelor textile şi în vopselele marine, fiind totodată netoxic pentru om.

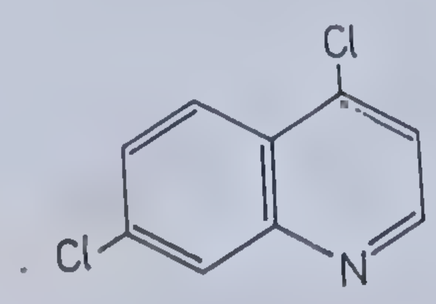
Halochinoline

2- şi 4-clorochinolinele se prepară din chinolonele respective, prin tratare cu oxiclorură de fosfor sau pentaclorură de fosfor. 4-clorochinolina şi cantităţi mici de 2-clorochinolină se obţin prin tratarea chinolin-*N*-oxidului cu clorură de sulfuril sau cu oxiclorură de fosfor:

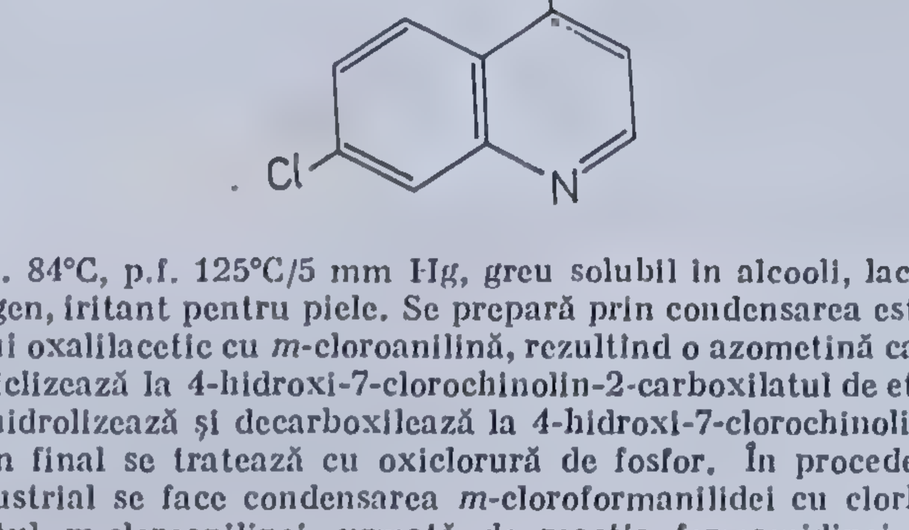


Compuşii 2- şi 4-halochinolinici participă relativ uşor în reacţii de substituţie nucleofilă formînd hidroxi-, alcoxi- sau aminochinolinele corespunzătoare.

4,7-Diclorochinolina, $C_9H_5Cl_2N$, masa mol. 198,05, solid cu



p. t. 84°C, p.f. 125°C/5 mm Hg, greu solubil în alcooli, lacrimogen, iritant pentru piele. Se prepară prin condensarea esterului oxalilacetic cu *m*-cloroanilină, rezultînd o azometină care se ciclizează la 4-hidroxi-7-clorochinolin-2-carboxilatul de etil, se hidrolizează şi decarboxilează la 4-hidroxi-7-clorochinolină şi în final se tratează cu oxiclorură de fosfor. În procedeul industrial se face condensarea *m*-cloroformanilidei cu clorhidratul *m*-cloroanilinei, urmată de reacţia formamidinei cu malonatul de dietil. Produsul rezultat se ciclizează rapid la 4-hidroxi-7-clorochinolin-2-carboxilatul de etil, care în continuare se hidrolizează, decarboxilează şi tratează cu $POCl_3$:

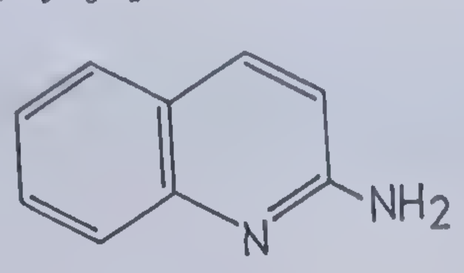


Un procedeu analog se bazează pe condensarea *m*-cloroanilinei cu ester etoximetilenmalonic, urmată de ciclizare, hidroliză, decarboxilare şi clorurare cu $POCl_3$. Compusul este un intermediar important în sinteza unor medicamente antimalarice cu nucleu chinolinic.

Aminochinoline

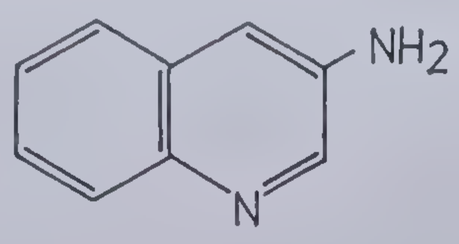
2- şi 3-Aminochinolinele, ca şi derivaţii piridinici analogi, nu se diazotează din cauza nucleofilicităţii prea scăzute. Celelalte aminochinoline dau reacţiile uzuale ale aminelor aromatice.

2-Aminochinolina, $C_9H_8N_2$, masa mol. 144,18, plăci, p. t. 129°C



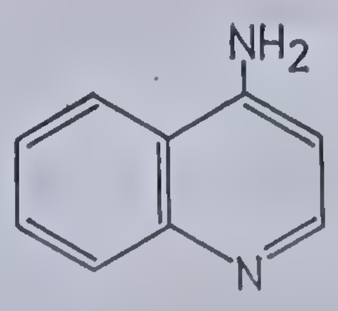
(din apă), sublimează, solubilă în alcool etilic, eter etilic, cloroform, parțial solubilă în benzen.

3-Aminochinolina, $C_9H_8N_2$, masa mol. 144,18, prezintă două modificații, p. t. 84°C (cristalizată din toluen) și p. t. 84°C



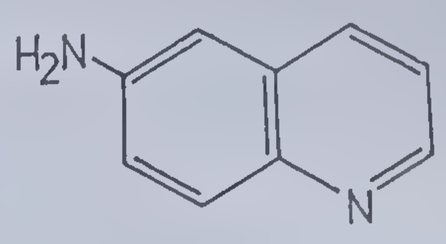
(cristalizată din apă sau alcool-apă), solubilă în alcool etilic, eter etilic, cloroform; soluțiile prezintă o slabă fluorescență albastră care se intensifică la adaos de acizi. Se prepară cel mai ușor prin amonoliza 3-bromochinolinei în prezență de sulfat de cupru. Se poate diazota la o sare de diazoniu.

4-Aminochinolina, $C_9H_8N_2$, masa mol. 144,18, ace cristalizate



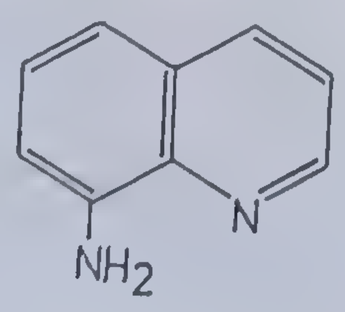
cu 1 H_2O din apă sau etanol-apă, p. t. 70°C (anhidră p. t. 154°C), solubilă în apă, alcool etilic, cloroform, benzen la fierbere, greu solubilă în ligroină și sulfură de carbon.

6-Aminochinolina, $C_9H_8N_2$, masa mol. 144,18, solidă, cristalizată,



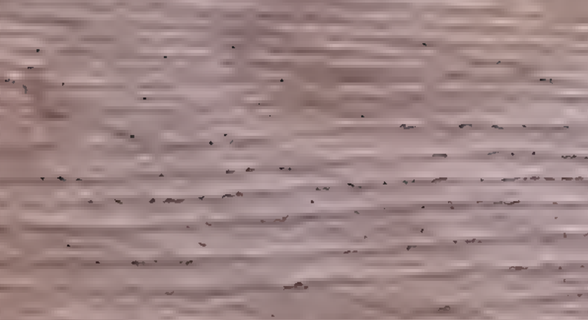
cu 2 H_2O, p. t. 118°C, p. f. 187°C/11 mm Hg, sublimează, solubilă în alcool etilic, eter etilic, amoniac, greu solubilă în apă, ligroină. Se prepară prin reducerea 6-nitrochinolinei cu fier și acid acetic diluat. Este un intermediar în sinteza unor medicamente antimalarice.

8-Aminochinolina, $C_9H_8N_2$, masa mol. 144,18, solidă, galbenă,



p. t. 65°C (din EtOH), p. f. 157 ... 162°C/20–24 mm Hg antrenabilă cu vapori, solubilă în apă. Se prepară din 8-nitrochinolină prin reducere cu fier și acid acetic. Are numeroase utilizări la vopsirea fibrelor celulozice, a părului și a blănurilor. Formează săruri colorate în roșu.

4,6-Diaminochinaldina, $C_{10}H_{11}N_3$, masa mol. 173,17, solidă, cu

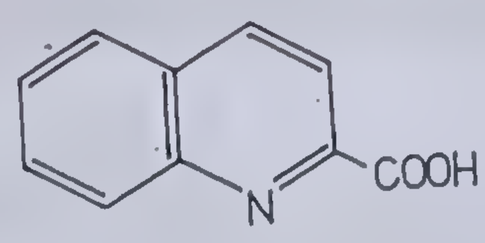


p. t. 197°C. Se prepară prin metoda Conrad-Limpach din *p*-aminoacetanilidă și ester acetilacetic, urmată de tratarea cu oxiclorură de fosfor și amonoliză. Este un intermediar important în sinteza de medicamente antimalarice.

Acizi chinolincarboxilici

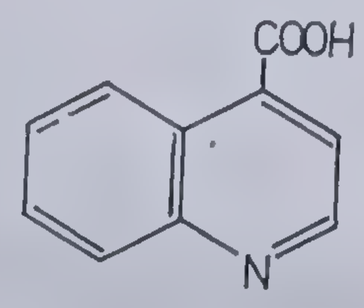
Analog acizilor din seria piridinică, acizii 2- și 4-chinolincarboxilici se decarboxilează ușor. Acidul 2-chinolinocarboxilic se poate prepara prin decarboxilarea acidului 2,3-chinolindicarboxilic (acid acridinic).

Acid chinaldinic (acid chinolin-2-carboxilic), $C_{10}H_7NO_2$, masa mol. 173,17, solid cristalizat cu 2 H_2O, pierde apa la 100°C,



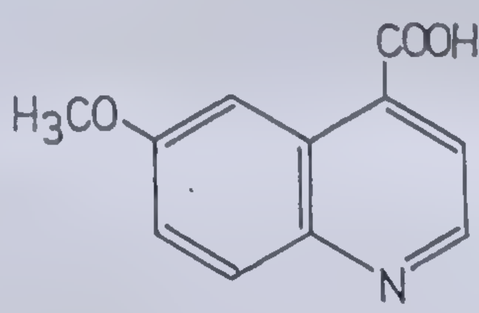
p. t. 156°C (desc.). Solubil în apă fierbinte, benzen. $K_a = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$. Se prepară prin oxidarea chinaldinei cu acid cromic. Dă colorații roșii cu sulfatul feros.

Acid cinconinic (acid chinolin-4-carboxilic), $C_{10}H_7NO_2$, masa



mol. 173,17, solid cristalizat cu 1 sau 2 molecule de apă, p.t. 254°C, greu solubil în apă și alcool etilic, insolubil în eter etilic. Se prepară prin metoda Pfitzinger din acid isatinic și acetaldehidă. Se mai poate obține prin oxidarea cinconinei cu permanganat de potasiu sau acid azotic.

Acid chininic (acid 6-metoxicinconinic), $C_{11}H_9NO_3$, masa mol. 203,20, prisme galbene, p. t. 208°C (desc.) (din HCl dil.), se

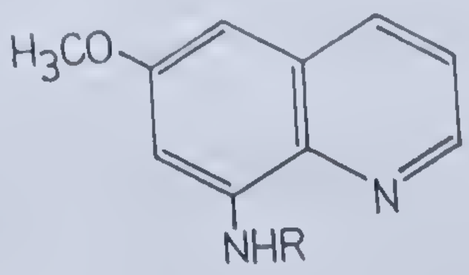


dizolvă în acizi și formează soluții colorate în galben, solubil în alcalii, greu solubil în alcool etilic, cu fluorescență albastră care dispare în prezența apei și a acizilor minerali, parțial solubil în apă rece, eter etilic, benzen. $K_a = 9 \cdot 10^{-6}$.

Utilizări

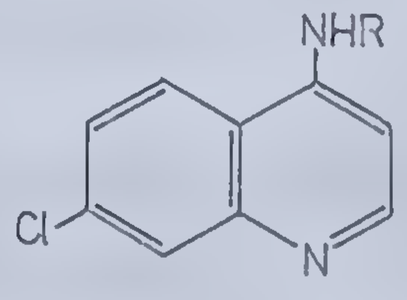
Compușii cu structură chinolinică au numeroase aplicații atît în domeniul coloranților (v. *Cianine*), cît mai ales al compușilor biologic activi. Din această ultimă grupă fac parte cunoscutele medicamente antimalarice din grupa *plasmochinei*

pamachină, 6-metoxi-8-(4′-dietilamino-1′-metilbutilamino) (chinolină) (Schuleman, Schönhöfer şi Wingler — 1926) :

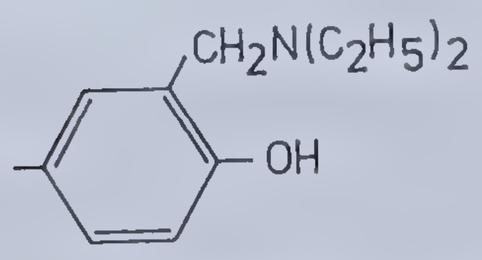


R = $CH(CH_3)(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$ plasmochină
$CH(CH_3)(CH_2)_3NH_2$ primachină
$CH_2(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$ plasmocid
$(CH_3)_5NHCH(CH_3)_2$ pentachină
$CH(CH_3)(CH_2)_3NHCH(CH_3)_2$ izopentachină

şi din grupa *clorochinei* (7-cloro-4-(4′-dietilamino-1′-metilbutilamino)-chinolină) :

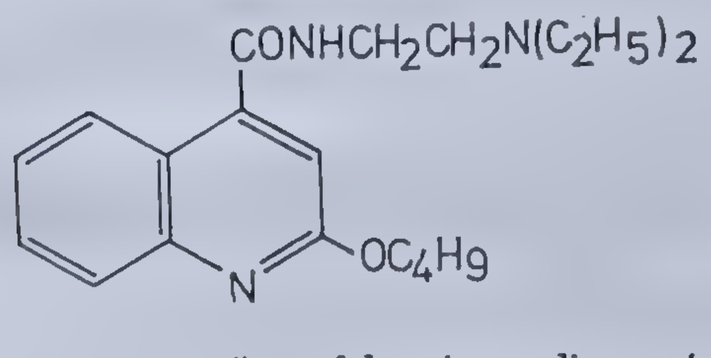


R = $CH(CH_3)(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$ clorochină
$CH(CH_3)(CH_2)_3N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$ hidroxiclorochină

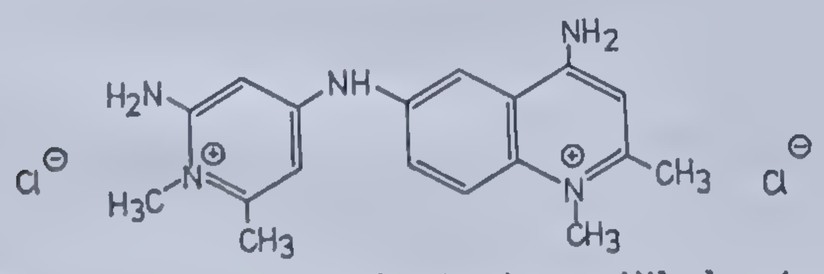


camochină (amodiachină)

Un anestezic local cu nucleu chinolinic este *dibucaina* (2-butoxi-*N*-(2-dietilaminoetil) cinconinamida) ;

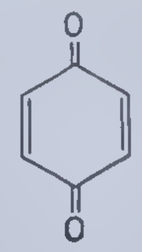


În medicina veterinară se foloseşte medicamentul *antricid* pentru tratarea tripanozomiazelor :

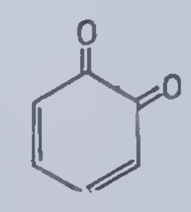


C. însăşi se foloseşte ca accelerator în reacţiile de esterificare a sărurilor acizilor carboxilici cu halogenuri de alchil şi în reacţiile de decarboxilare, catalizate de cupru. În cantităţi mici este un inhibitor al coroziunii provocate de soluţiile saline în sistemele de răcire cu sodă. C. se utilizează şi ca agent de flotaţie. Derivaţi de c. se mai folosesc ca adausuri pentru prepararea unor lubrifianţi stabili, necorozivi. Adausul de c. în soluţiile de viscoză duce la obţinerea unei mătăsi artificiale cu luciu mat. Fluosilicatul de chinoliniu are proprietăţi insecticide. Unii derivaţi de dihidrochinolină au proprietăţi remarcabile de antioxidanţi. 2, 2, 4-Trimetil-1, 2-dihidrochinolina, fabricată în ţară prin condensarea anilinei cu acetona după un procedeu original românesc sub denumirea de Antioxidant II, este utilizată în industria cauciucului. 6-Etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidrochinolina şi clorhidratul respectiv sînt antioxidanţi alimentari utilizaţi în special ca adaus la furaje, pentru prevenirea scăderii conţinutului de caroten şi de vitamină E. Produsul a intrat în fabricaţia curentă la noi în ţară după un procedeu original românesc sub denumirea de Etox. V şi *Antimalarice, Chinină, Cloroquine, Cinconină, Tautomerie.*

CHINONE, dicetone ciclice nesaturate în care grupele carbonil se găsesc cel mai adesea în poziţiile *orto* sau *para* ale unui ciclu de 6 atomi, considerate formal ca produşi de oxidare ai compuşilor aromatici dihidroxilici. De la benzen se pot forma doar *orto-* şi *para*-benzochinonele (*meta*-benzochinona nu poate exista) :

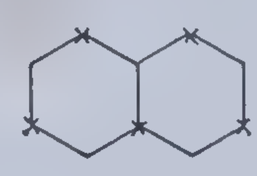


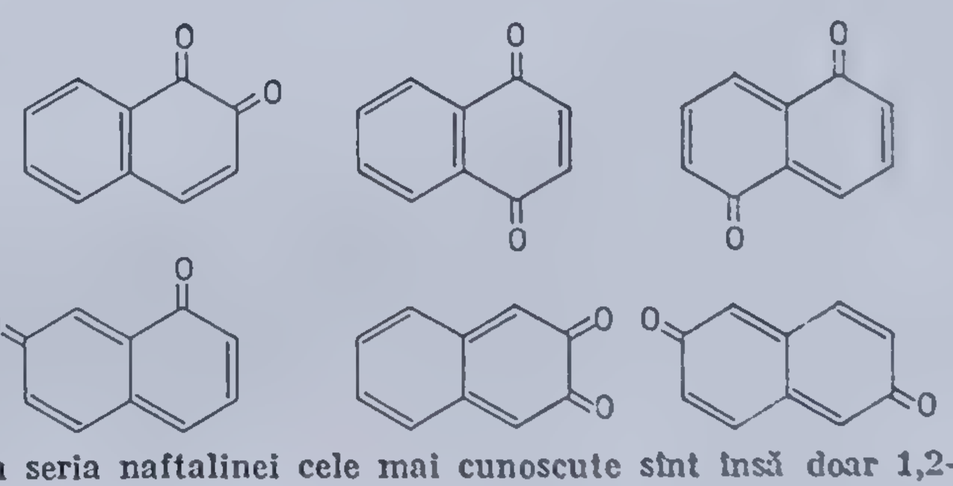
para-benzochinonă



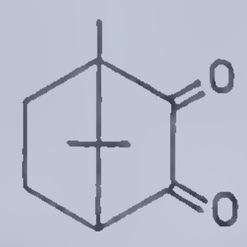
orto-benzochinonă

Definiţia teoretică completă a c. este următoarea : dicetone provenite din hidrocarburi alternante benzenice policiclice conţinînd două grupe carbonil într-o poziţie stelată şi una nestelată. Se înţelege prin stelare, la hidrocarburi alternante, marcarea cu o steluţă a carbonilor din doi în doi, astfel ca un carbon stelat să aibă doar vecini nestelaţi şi viceversa. Hidrocarburile alternante au toate ciclurile cu număr par de atomi de carbon :

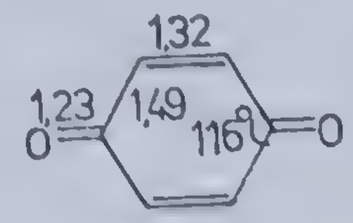




Din seria naftalinei cele mai cunoscute sînt însă doar 1,2-1,4- şi 2,5-naftochinonele.
Prin extensie, se denumesc (incorect) c. şi unii compuşi 1,2-dicarbonilici nearomatici, de exemplu, camforchinonă :

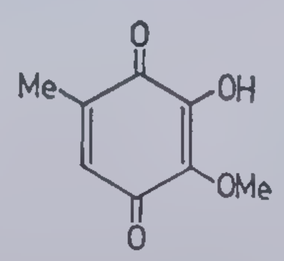
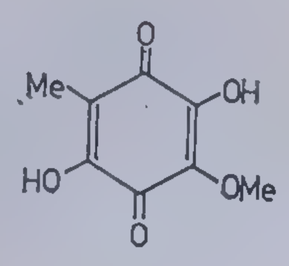
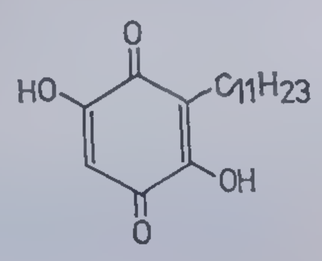
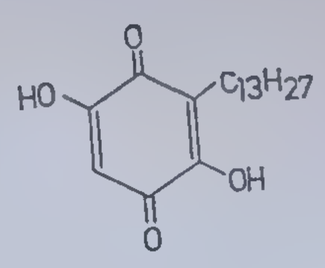
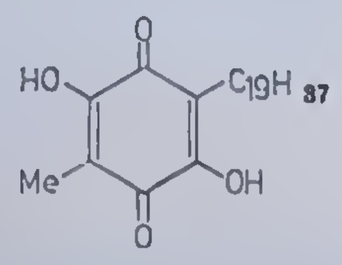
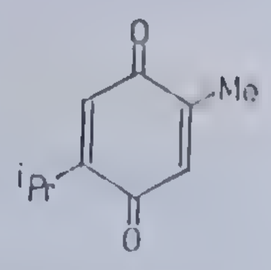


Structural, c. se deosebesc net de compuşii benzenici. Ciclul chinoidic nu este un hexagon regulat ca inelul benzenic. Lungimea legăturilor, mai apropiate de valorile din seria alifatică, este caracteristică pentru o structură de dicetonă α, β-nesaturată :

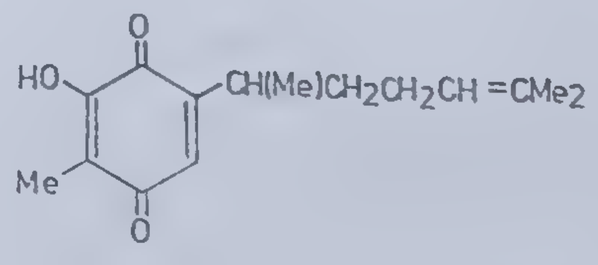
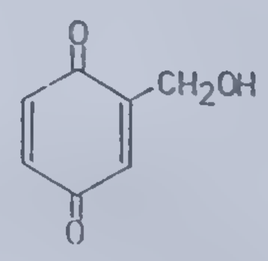
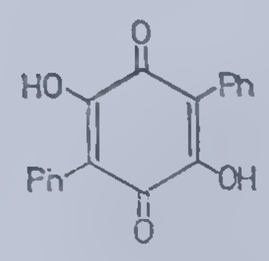
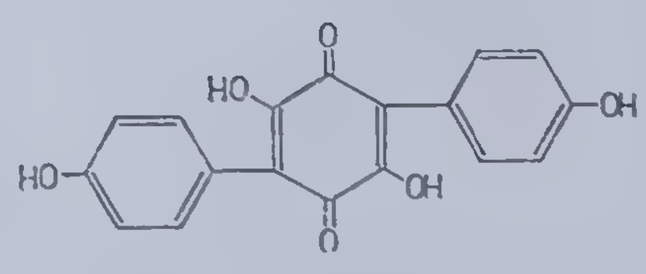
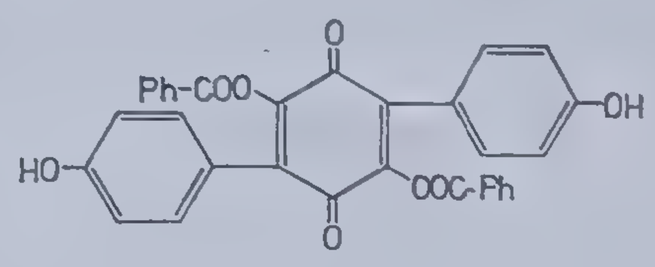
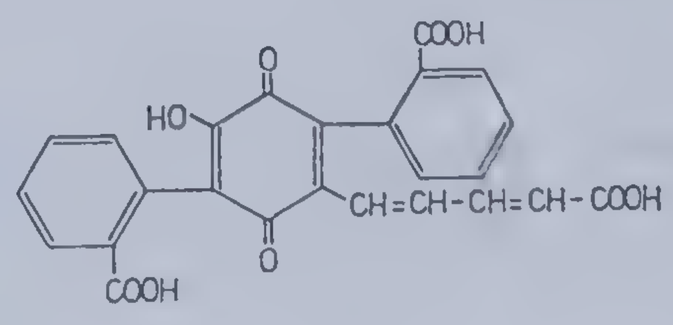
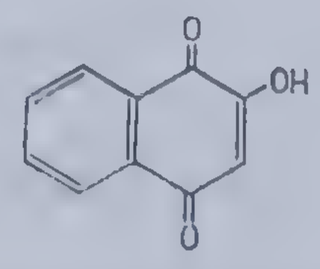


Tabelul 1

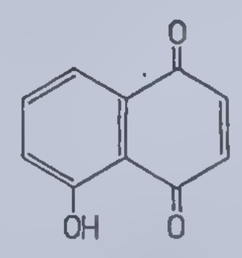
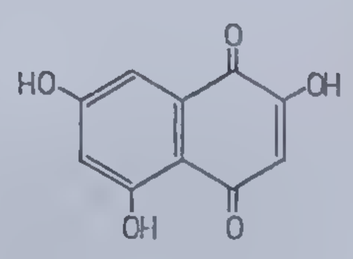
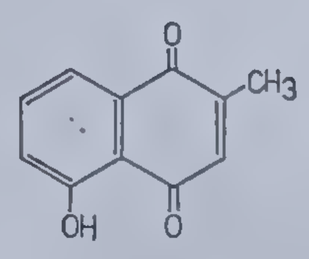
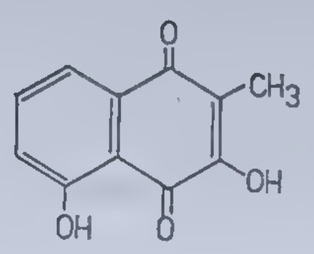
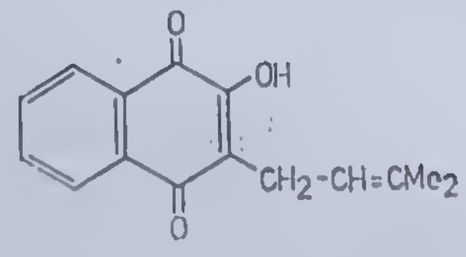
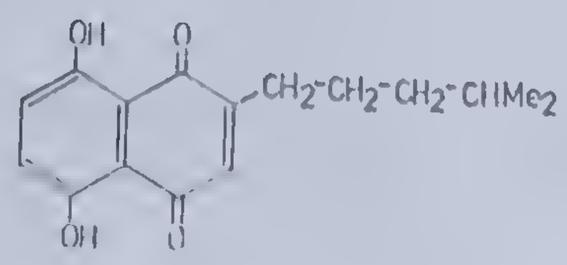
Unele chinone naturale

Denumire	Formulă	Culoare	p.t., °C
Fumigatină		brun-castaniu	116
Spinulosină		roșu-închis	201
Embelină		galben-portocaliu	142...146
Rapanonă		portocaliu	141...142
Maesachinonă		roșu-portocaliu	122
Thymochinonă		portocaliu	45,5...48

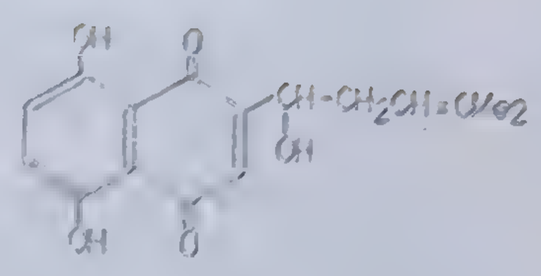
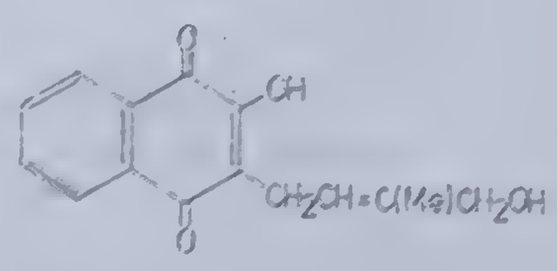
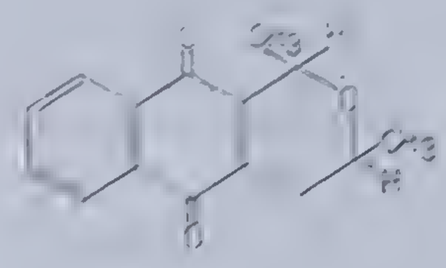
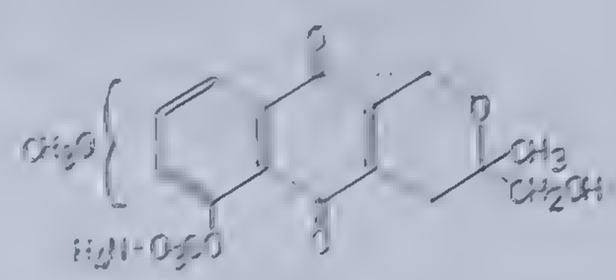
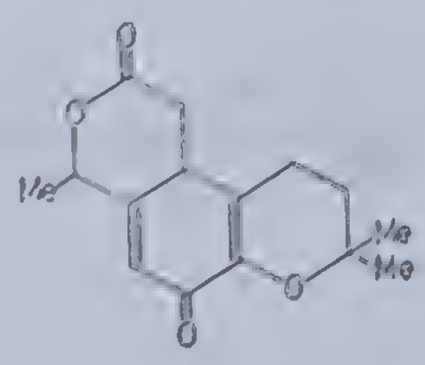
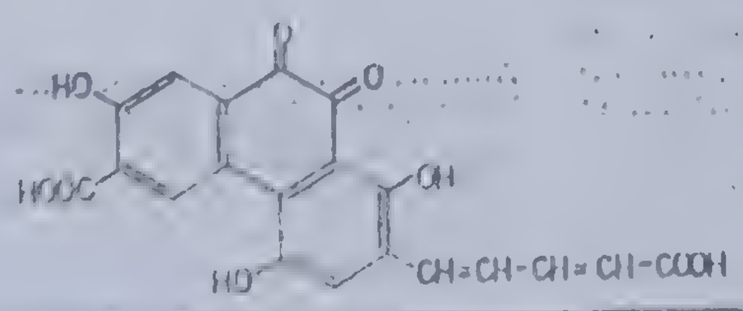
Tabelul 1 (continuare)

Denumire	Formulă	Culoare	p.t.,C°
Perezonă		galben-auriu	102...104
Gentisinchinonă		galben	76
Acid poliporic		brun-violet	305
Atromentină		brun	
Aurantiacină		roşu-închis	285...295
Muscarufină		roşu-portocaliu	275,5
Lawsonă		galben-deschis	192...195

Tabelul 1 (continuare)

Denumirea	Formulă	Culoare	p. t., °C
Juglonă		galben-roşcat	153...154
Flaviolină		roşu-granat	250
Plumbagină		galben-auriu	76...78
Droseronă		galben	178...181
Lapachol		galben	139...142
Alkanan		roşu-deschis	91...92

Tabelul 1 (continuare)

Denumirea	Formula	Culoare	p. t., °C
Alkannin (Shikonin) (+)-alkannin		roşu-brun	147...149
Lomatiol		galben	127...128
Eleutherină		galben	175
Fusarubin			
Fuscin		portocaliu	230
Acid teleforic		negru-violet	

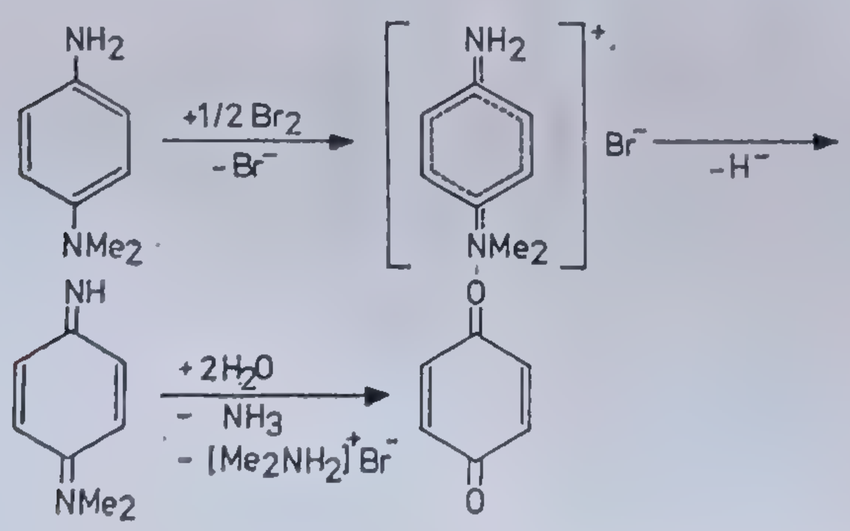
Structura conjugată determină planeitatea ciclului. C. nu manifestă caracter aromatic ca fenolii corespunzători.
Mulți dintre pigmenții naturali prezintă structuri chinonice. *p*-Benzochinona a fost descoperită în 1838 de Woskresensky, ca produs de oxidare a acidului chinic (acid 1, 3, 4, 5-tetrahidroxiciclohexancarboxilic). Formula sa a fost stabilită de Fittig în 1875.

Metode de sinteză

C. se pot obține prin oxidarea directă a hidrocarburilor aromatice cu acid cromic, peroxid de hidrogen sau aer, în prezență de pentoxid de vanadiu. Metoda conduce la formarea preferențială a *para*-c. Procedeul se aplică în special la sinteza de c. derivate de la hidrocarburi aromatice polinucleare, iar la scară industrială pentru prepararea 2-metil-1,4-naftochinonei prin oxidarea 2-metilnaftalinei. La oxidarea benzenului în fază de vapori cu aer în prezență de V_2O_5, la 450 ... 500°C se formează intermediar *p*-benzochinona, care se oxidează însă în continuare la acid maleic.

Un al doilea procedeu constă în oxidarea *o*- sau *p*-dihidroxi, aminohidroxi- sau diaminelor aromatice la *o*- sau *p*-c.. Oxidarea se face cu sistemele $Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$, PbO_2/H_2SO_4, $NaClO_3/H_2SO_4$ foarte diluat. Uneori se poate folosi chiar *p*-benzochinona ca agent oxidant al unor difenoli. Hidrochinolul se autooxidează la *p*-benzochinonă printr-un proces radicalic care poate fi catalizat de V_2O_5. Pe acest tip de reacție se bazează metoda de sinteză a peroxidului de hidrogen alături de c. corespunzătoare prin oxidarea 2-etil-sau 2-*t*-butil-9,10-dihidroxiantracenului. *o*-Benzochinona se obține prin oxidarea pirocatecholului cu oxid de argint în eter anhidru în prezența unui agent deshidratant (sulfat de sodiu topit).

p-Aminodimetilanilina se oxidează cu brom, formînd colorantul Wurster, care trece în sarea de chinonimoniu și hidrolizează final la *p*-benzochinonă :



p-Benzochinona se prepară la scară industrială prin oxidarea anilinei. Într-un procedeu mai vechi, încă utilizat, oxidarea anilinei se face cu $Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$. Această metodă se aplică și la fenoli. Metoda mai nouă constă în oxidarea anilinei cu MnO_2/H_2SO_4 la 3...10°C. *p*-Benzochinona poate fi izolată prin antrenare cu vapori, iar sulfații de mangan și de amoniu, care rezultă ca produși secundari, se pot utiliza ca îngrășăminte.

Alți agenți oxidanți folosiți pentru sinteza c. sînt $FeCl_3$ sau $Fe_2(SO_4)_3$. Anilinele substituite reacționează similar, formînd c. corespunzătoare : *o*- și *m*-toluidina formează *p*-toluchinona, *p*-xilidina conduce la *p*-xilochinonă. Uneori oxidarea este însoțită de demetilare, ca în cazul mesidinei (2,4,6-trimetilanilină) care formează 2,6-dimetil-*p*-benzochinonă. 1,2- și 1-4-naftochinonele se prepară cu randamente mari prin oxidarea aminonaftolilor corespunzători. 1-Amino-2-naftolul se oxidează la 1,2-naftochinonă cu sistemul $FeCl_3$/HCl diluat, cu randament de 94%, iar 4-amino-1-naftolul se oxidează cantitativ cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ la 1,4-naftochinonă. 2,6-Naftochinona se prepară cu randamente mici (20%) prin oxidarea 2,6-dihidroxinaftalinei cu PbO_2 în benzen la fierbere.

Proprietăți fizice

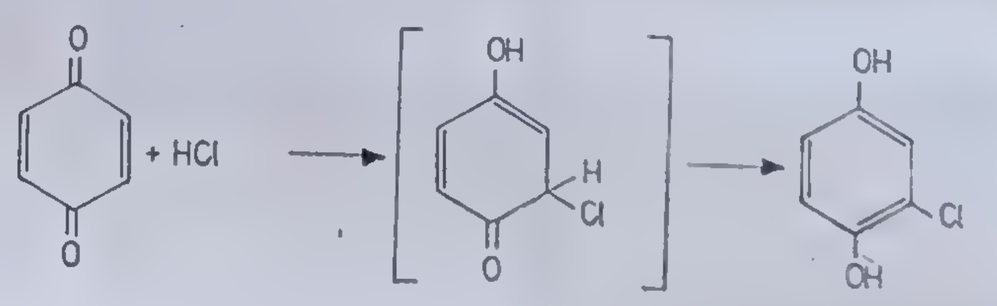
C. sînt substanțe solide, cristaline, specific colorate. *p*-Benzochinonele sînt colorate galben-portocaliu, au miros pătrunzător și iritant, sînt antrenabile cu vapori de apă, avînd presiuni de sublimare mari. *o*-Benzochinonele sînt substanțe solide, cristaline, colorate mai intens, în portocaliu pînă la roșu, neantrenabile cu vapori și în general mai puțin stabile. Naftochinonele sînt în general galbene. 1,4-Naftochinonele au miros iritant, asemănător cu al *p*-benzochinonelor, sînt antrenabile cu vapori de apă și sublimează ușor (tabelul 2).

Reacții

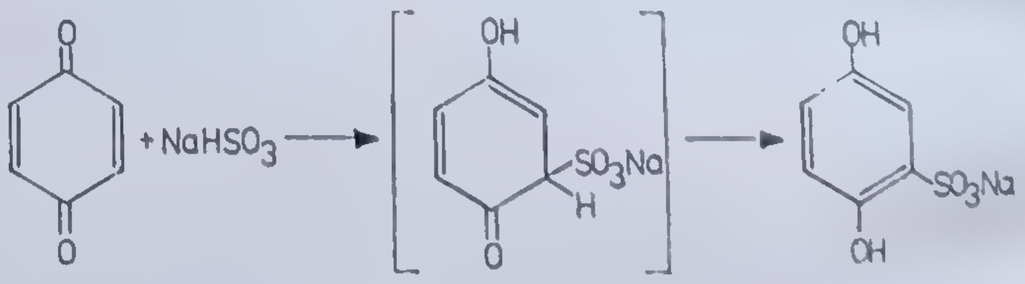
Caracteristică pentru c. este tendința de trecere în starea benzoidă prin reacții de adiție de tip 1,6, 1,4 sau chiar 3,4. Pe lîngă acestea, c. prezintă și unele reacții specifice de adiție 1,2 la grupa carbonilică.
Reacția de adiție 1,6 caracteristică a *p*-c. este reducerea la dihidroxiderivați aromatici. Această reducere este un proces reversibil. Potențialele de oxidare ale c. sînt mărite de substituenții atrăgători de electroni.
Reducerea c. se poate face atît chimic, cît și electrochimic. Ca agenți reducători se pot folosi dioxidul de sulf, pilitura de fier, fenilhidrazina sau hidroxilamina în exces, zinc și acid acetic etc. Metoda industrială de hidrogenare a *p*-benzochinonei la hidrochinol utilizează pilitura de fier (tabelul 3).

La reducerea *p*-benzochinonei cu dioxid de sulf apare o colorație verde datorită formării unui complex echimolar *p*-benzochinonă-hidrochinol, numit chinhidronă (v. *Chinhidronă*). Aceasta se poate izola din soluție apoasă sub formă de ace verzi cu p.t. 171°C. Chinhidrona s-a utilizat mult timp în electrochimie ca electrod de referință. Asemenea complecși moleculari cu transfer de sarcină se obțin prin amestecarea de cantități echimolare de diverse c. cu hidrochinoli.
p-Benzochinona reacționează tot prin adiție 1,6 cu radicali trifenilmetil, transformîndu-se în bis-eterii hidrochinolului :

Reactanții cu hidrogen activ dau adiții 1,4 la sistemul *p*-benzochinonic, cu forma unui intermediar instabil care se tautomerizează la forma benzoidică. Adiția de acid clorhidric la *p*-benzochinonă conduce la 2-clorohidrochinol :



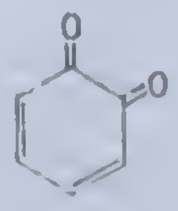
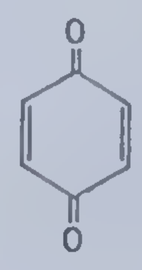
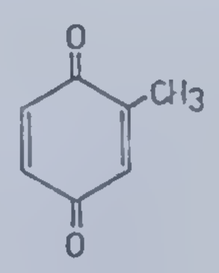
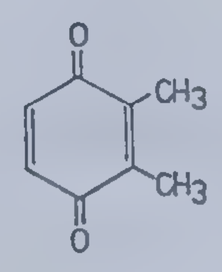
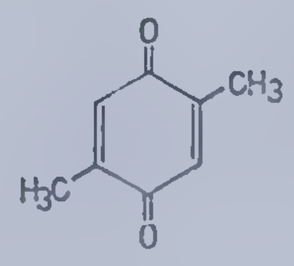
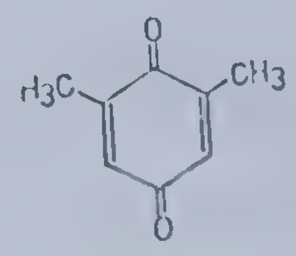
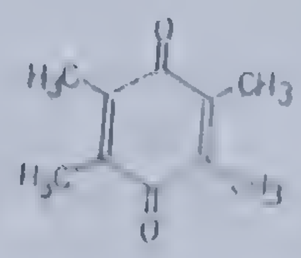
În mod analog se comportă unii reactanți nucleofili specifici ai grupei carbonil : bisulfiții alcalini formează acizi difenolsulfonici :



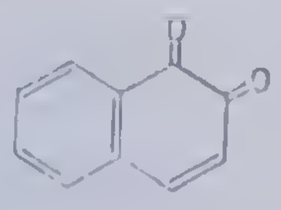
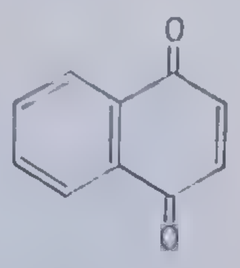
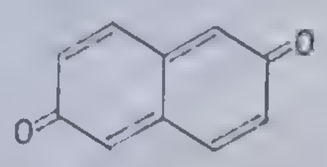
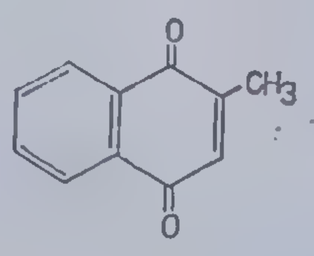
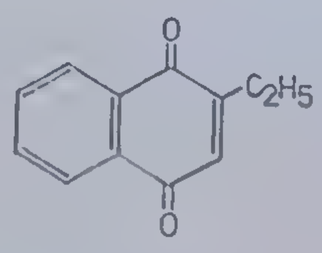
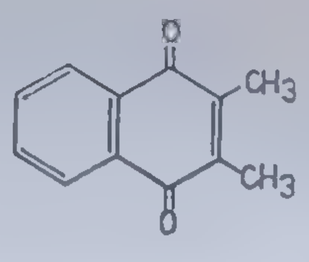
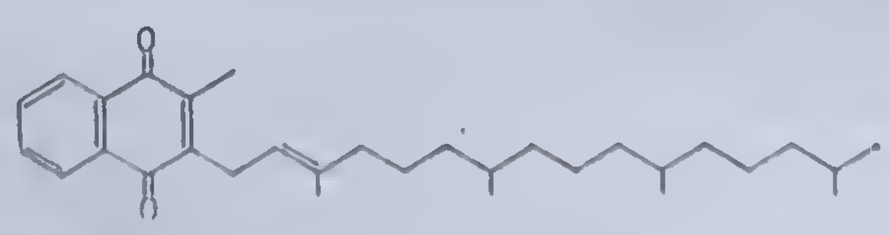
Anhidrida acetică transformă *p*-benzochinona în triacetihidroxihidrochinol. Acidul cianhidric adiționează în 1,4 cu formarea de chianohidrochinol, care se oxidează cu exces de *p*-benzochinonă la ciano-*p*-benzochinonă, care la rîndul său poate adiționa o altă moleculă de acid cianhidric, rezultînd în final 3,6-dihidroxiftalodinitril. Compuși disubstituiți se formează numai dacă hidrochinolul rezultat prin monoadiție

Tabelul 2

Proprietățile fizice ale unor chinone

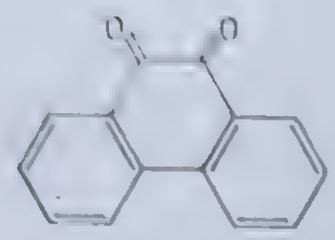
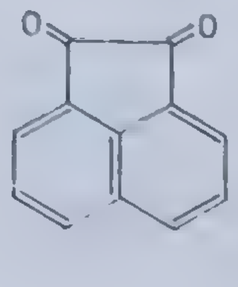
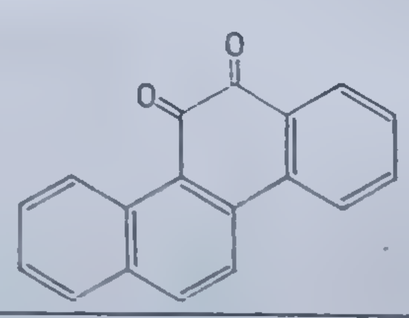
Chinona	Formulă	Culoare	p. t., °C
o-Benzochinonă		roșu-strălucitor	desc. 60
p-Benzochinonă		galben-auriu	116
Toluchinonă		galben	69
o-Xilochinonă		galben	55
p-Xilochinonă (floronă)		galben	125
m-Xilochinonă		galben	73
Durochinonă		galben-auriu	112

Tabelul 2 (continuare)

Chinona	Formulă	Culoare	p. t., °C
1,2-Naftochinonă		galben-auriu	145
1,4-Naftochinonă		galben	125
2,6-Naftochinonă		roşu-cărămiziu	
2-Metil-1,4-naftochinonă (vitamina K_3)			105—106
2-Etil-1,4-naftochinonă			87—88
2,3-Dimetil-1,4-naftochinonă			126,5
2-Metil-3-fitil-1,4-naftochinonă (vitamina K_1) (Filochinonă)		ulei galben	cca. −20
2-Fitil-1,4-naftochinonă (norvitamină K_1)		ulei galben	

CHINONE

Tabelul 2 (continuare)

Chinona	Formulă	Culoare	p. t., °C
9,10-Fenantrenchinonă		portocaliu	208
Acenaftenchinonă		galben	261
Crisenchinonă		roşu-portocaliu	235

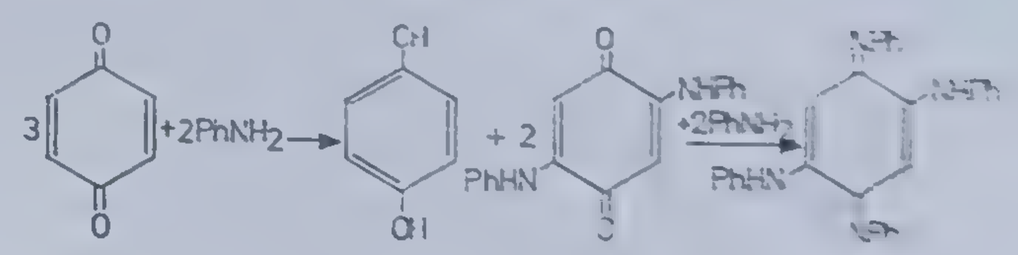
Tabelul 3

Potenţialele de reducere ale chinonelor la 25°C în soluţie alcoolică

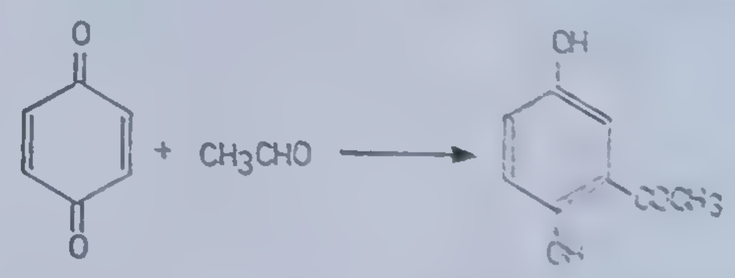
Chinona	$E°$, V
p-Benzochinonă	0,715 (0,699)*
o-Benzochinonă	(0,794)*
1,4-Naftochinonă	0,484 (0,470)*
1,2-Naftochinonă	0,576 (0,555*)
2,6-Naftochinonă	0,76 (calculat)
9,10-Fenantrenchinonă	0,460
1,4-Fenantrenchinonă	0,523
1,2-Fenantrenchinonă	0,660
3,4-Fenantrenchinonă	0,621
9,10-Antrachinonă	0,154
1,2-Antrachinonă	0,490
1,4-Antrachinonă	0,401
Benz[a]antra-9,10-chinonă	0,228
Benz[a]antra-3,4-chinonă	0,430
Dibenz[a,h]antra-9,10-chinonă	0,288
5,6-Crisenchinonă	0,465
6,12-Crisenchinonă	0,392

* În soluţie apoasă.

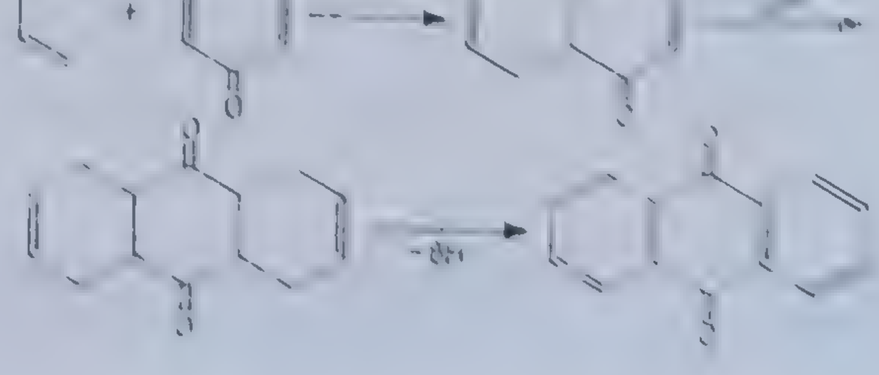
prezintă un potenţial de oxidare mai scăzut decît *p* benzochinona, ceea ce provoacă oxidarea hidrochinolului monosubstituit la e., urmată de o nouă reacţie de adiţie 1,4. Anilina formează cu *p*-benzochinona, printr-o secvenţă analoagă de reacţii, 2,5 dianilinochinona. Aceasta, cu anilina la 180...200°C, se transformă în azofenină :



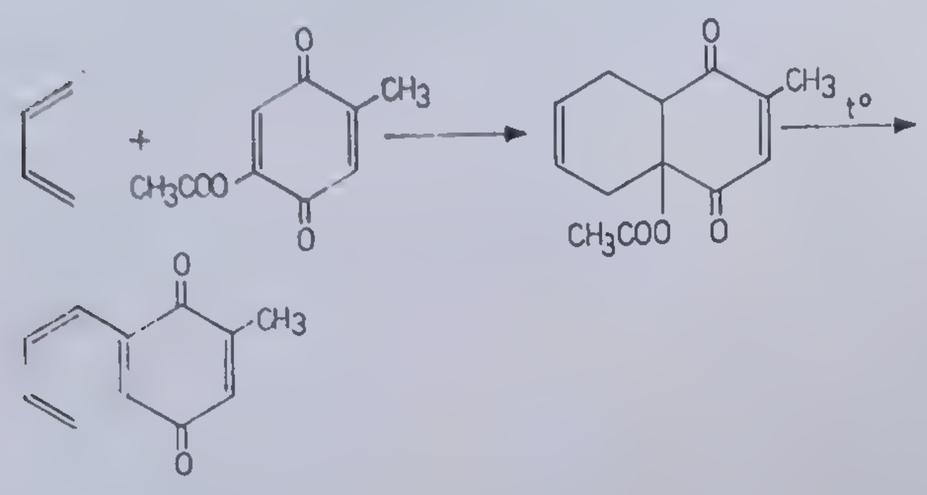
Aldehidele adiţionează în 1,4, rezultînd dihidroxicetonele corespunzătoare : acetaldehida conduce la chinoacetofenonă :



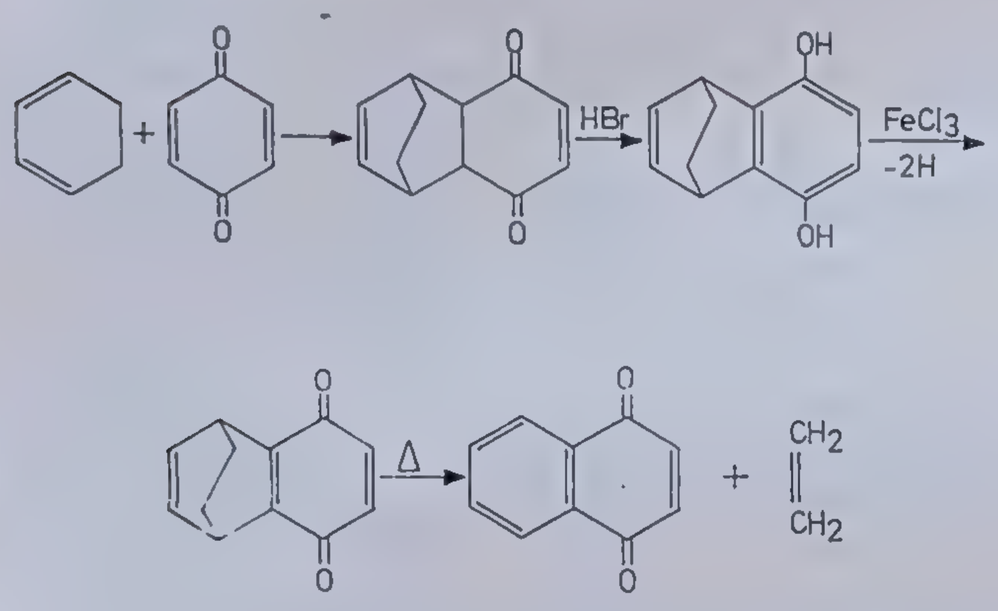
Cea mai caracteristică reacţie de adiţie 3,4 prezentată de e. este sinteza dien. Structura conjugată de dicetonă nesaturată activează dublele legături şi potenţează reactivitatea *p*-benzochinonelor ca dienofile :



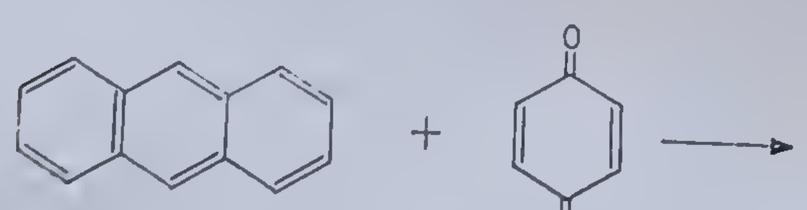
Prin sinteză dien se poate prepara și 2-metil-1,4-naftochinona (vitamina K_3) :



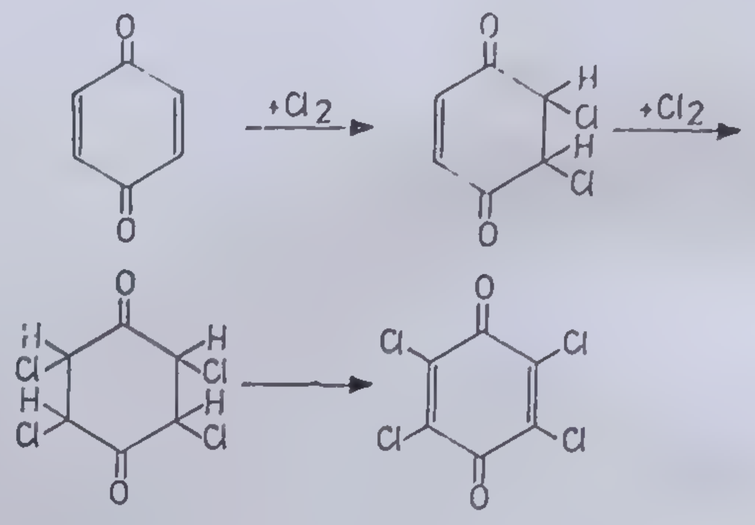
Ciclohexadiena sau ciclopentadiena conduc, în sinteza dien cu *p*-benzochinona, la sisteme biciclice cu punte. Din aductul dien al ciclohexadienei cu *p*-benzochinona se poate obține în final 1,4-naftochinona, prin următoarea secvență de reacții :



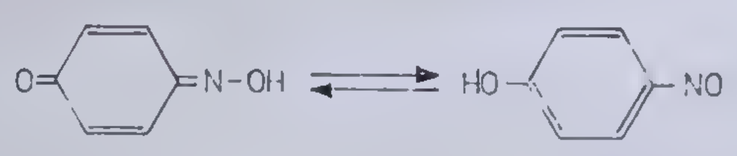
Prin sinteza dien a antracenului cu *p*-benzochinona se ajunge în final la tripticen :



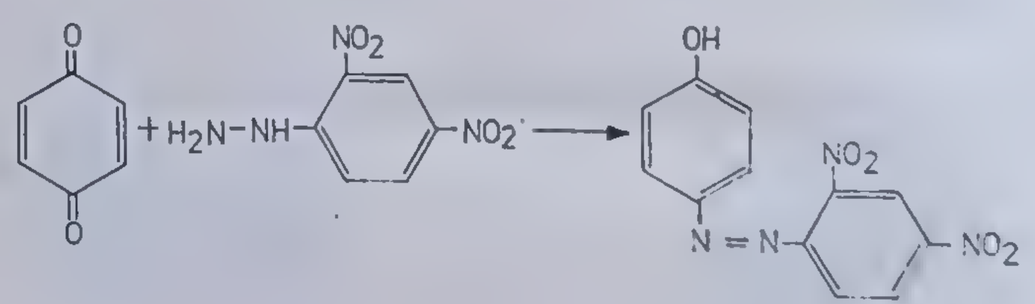
p-Benzochinona poate adiționa la dubla legătură etilenică și halogeni, rezultînd 2,3-dihalo- sau 2,3,5,6-tetrahaloderivați, care pot trece apoi în chinone halogenate.



În fine, e. mai prezintă totodată și o parte din reacțiile caracteristice grupei carbonil. Cu hidroxilamina, *p*-benzochinona formează o monoximă, colorată galben-deschis, și o dioximă incoloră. Monochinonoxima manifestă o tautomerie interesantă benzoidă-chinoidă, observată încă din 1884 de Goldschmidt :

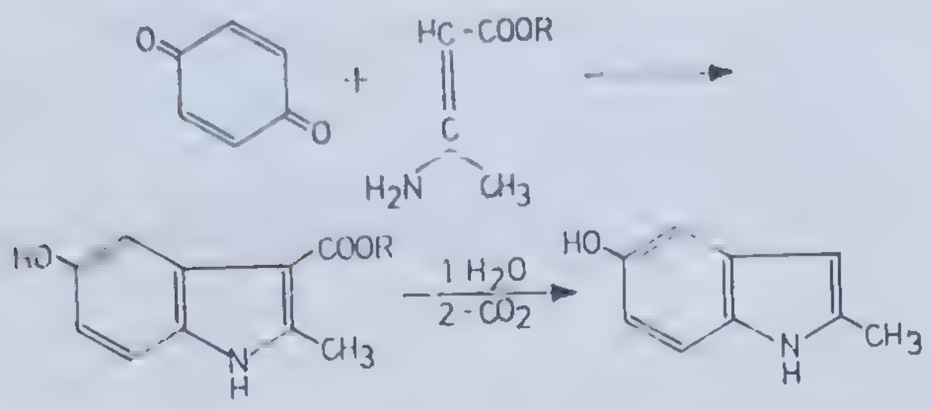


În eter etilic, echilibrul tautomer se stabilește la un raport chinonoximă/nitrozofenol 70 : 30. În solvenți nepolari sau slab polari predomină forma chinoidă galbenă, pe cînd în solvenți polari (apă, alcooli) este favorizată forma benzoidă, ceea ce se observă prin colorația verde a nitrozofenolului. Același tip de tautomerie se regăsește la nitrozonaftoli. *p*-Benzochinona, prin tratare cu 2,4-dinitrofenilhidrazină, formează un azoderivat, tot printr-un proces de tautomerie :

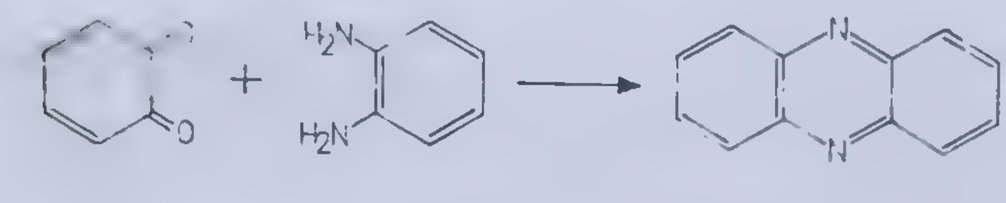


În același mod reacționează și cu semicarbazida. Mercaptanii adiționează la grupa carbonil formînd mercaptalii respectivi, care se oxidează ușor la disulfone :

Grupa carbonil rămasă nu manifestă proprietățile chimice caracteristice : nu reacționează cu hidroxilamina, semicarbazida sau fenilhidrazina. *p*-Benzochinona reacționează cu esterul β-aminocrotonic în acetonă și formează în final 5-hidroxi-2-metilindol (Nenițescu, 1929 ; Nenițescu și Răileanu, 1965):

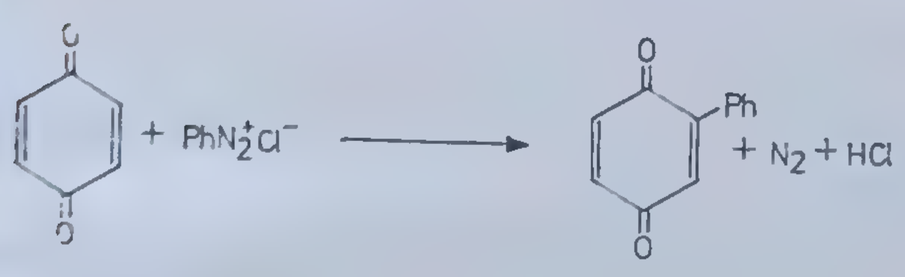


O reacţie caracteristică a *o*-benzochinonelor este condensarea cu 1,2-diamine, formînd chinoxaline sau fenazine :



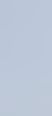
La fel reacţionează şi 1,2-naftochinona şi 9,10-fenantrenchinona.

C. sînt în general relativ stabile la acţiunea agenţilor oxidanţi. *p*-Benzochinona este stabilă în acid cromic la rece, dar cu peroxodisulfat de potasiu în prezenţă de sulfat de argint formează acid maleic şi cantităţi mici de acid fumaric. *o*-Benzochinona formează acid oxalic la încălzirea cu permanganat de potasiu 9,10-Fenantrenchinona se transformă în acid difenic prin tratare cu peroxid de hidrogen, iar în prezenţă de permanganat de potasiu în mediu alcalin formează fluorenonă. Reacţii de substituţie propriu-zise la nucleu au loc la tratarea c. cu săruri de diazoniu :



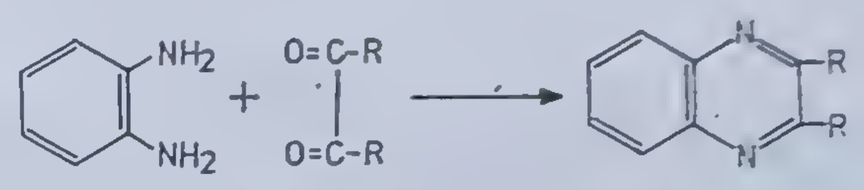
În soluţie de acid sulfuric concentrat sau în soluţii apoase de alcalii, c. dezvoltă coloraţii caracteristice. Domeniul de aplicaţii al c. s-a îngustat mult de cînd s-a renunţat în mare măsură la utilizarea coloranţilor chinonici. Unele naftochinone au proprietăţi farmacodinamice, cum este grupul vitaminelor K ; 2-hidroxi-1,4-naftochinona are acţiune antimalarică ; plumbagina (5-hidroxi-2-metil-1,4-naftochinona) are acţiune antibacteriană. Cloranilul şi 2,3-dicloro-1,4-naftochinona au proprietăţi fungicide şi se folosesc la protejarea legumelor, merelor şi cartofilor. *p*-Benzochinona se poate utiliza şi ca inhibitor de polimerizare. V. şi *Antrachinonă* ; *Chinoxalină* ; *Cloranil*.

CHINOXALINĂ (benzopirazină), $C_8H_6N_2$, masa mol. 130,15, cristale albe, p.t. 29...30°C, p.f. 226°C, 110...111°C/12 mm Hg, 44...45°C/1 mm Hg, n_D^{48} 1,6231, miscibilă cu apa, alcoolul etilic, eterul etilic, benzenul. Clorhidrat, desc. 184°C, sulfat, p.t. 186...187°C. C. se prepară prin condensarea *o*-fenilendiaminei cu glioxal (sub formă de combinaţie bisulfitică) la 60...70°C. Această reacţie de condensare a *o*-fenilendiaminelor cu compuşi 1,2-dicarbonilici a fost independent descoperită de Körner şi Hinsberg în 1884. Denumirea de c. propusă de Hinsberg vrea să evidenţieze înrudirea cu chinolina şi proveniența din glioxal. Structura a fost confirmată de Gabriel şi Sonn în 1907 prin oxidarea c. la acid pirazin-2,3-dicarboxilic. C. este cap de serie al unei clase importante de compuşi heterociclici.

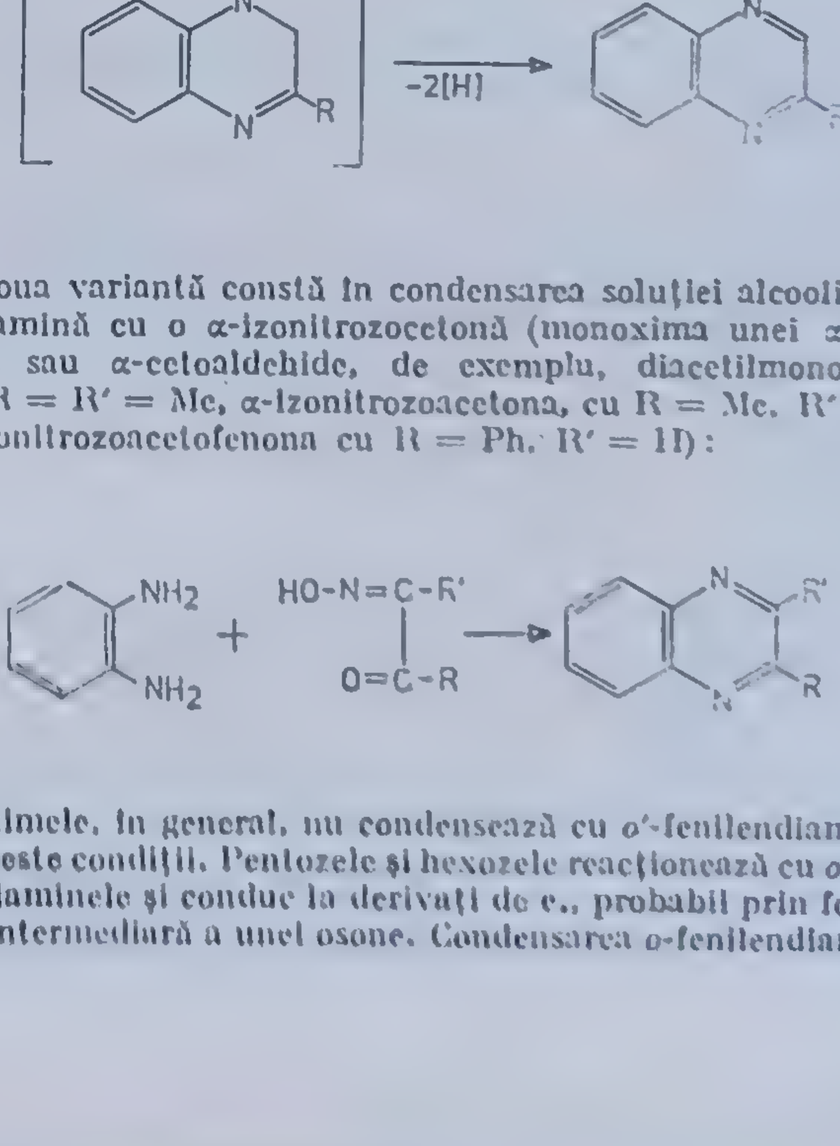


Metode de sinteză

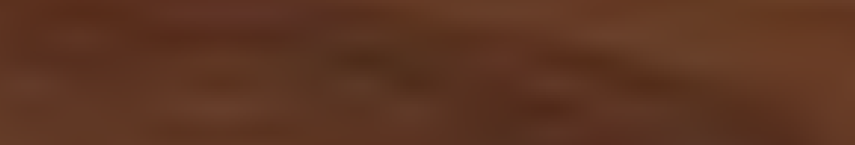
Reacţia Hinsberg s-a utilizat multă vreme ca metodă analitică atît pentru *o*-diamine aromatice, cît şi pentru compuşi 1,2-dicarbonilici, deoarece rezultă substanţe cristaline cu puncte de topire nete şi cu randamente mari, de exemplu, cu benzilul (R = Ph) :



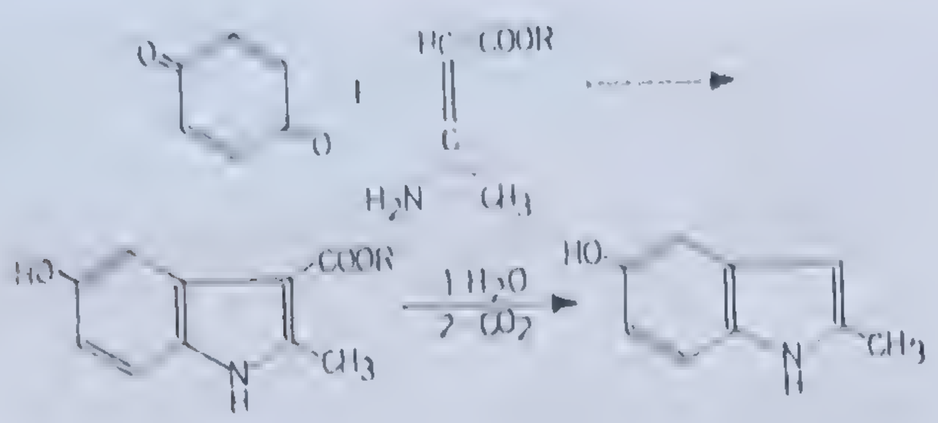
Reacţia se poate efectua în soluţie apoasă, alcoolică, de acid acetic sau de dioxan, la temperaturi variind între 0°C şi temperatura de fierbere a solventului. Pentru unii derivaţi ai benzenului cu împiedicare sterică se utilizează ca solvent dimetilanilină (p.f. 193°C). În locul compuşilor 1,2-dicarbonilici se pot utiliza α-halocetone, rezultînd c. 2-substituite, reacţia implicînd oxidarea *in situ* a 3,4-dihidroderivatului, produsul primar de condensare :



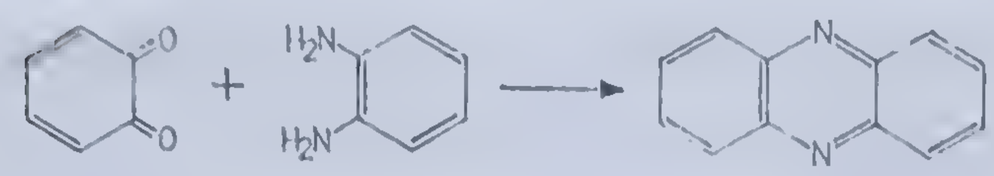
A doua variantă constă în condensarea soluţiei alcoolice de *o*-diamină cu o α-izonitrozocetonă (monoxima unei α-dicetone sau α-cetoaldehide, de exemplu, diacetilmonoxima, cu R = R' = Me, α-izonitrozoacetona, cu R = Me, R' = H, ω-izonitrozoacetofenona cu R = Ph, R' = H) :



Dioximele, în general, nu condensează cu *o*-fenilendiaminele în aceste condiţii. Pentozele şi hexozele reacţionează cu *o*-fenilendiaminele şi conduc la derivaţi de c., probabil prin formarea intermediară a unei osone. Condensarea *o*-fenilendiamine-

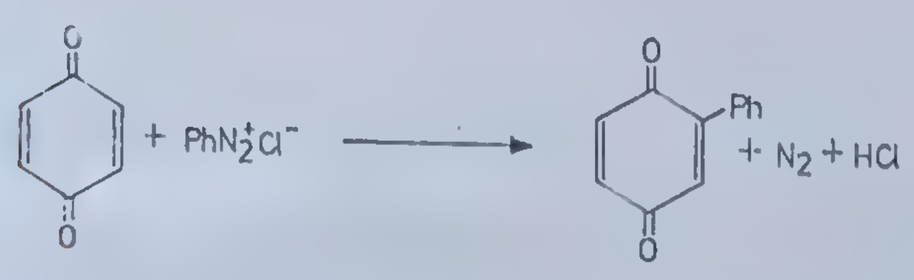


O reacţie caracteristică a *o*-benzochinonelor este condensarea cu 1,2-diamine, formînd chinoxaline sau fenazine :



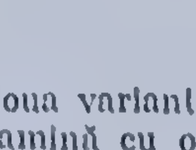
La fel reacţionează şi 1,2-naftochinona şi 9,10-fenantrenchinona.

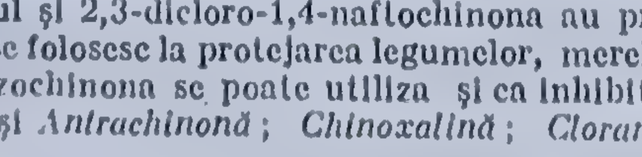
C. sînt în general relativ stabile la acţiunea agenţilor oxidanţi. *p*-Benzochinona este stabilă în acid cromic la rece, dar cu peroxodisulfat de potasiu în prezenţă de sulfat de argint formează acid maleic şi cantităţi mici de acid fumaric. *o*-Benzochinona formează acid oxalic la încălzirea cu permanganat de potasiu 9,10-Fenantrenchinona se transformă în acid difenic prin tratare cu peroxid de hidrogen, iar în prezenţă de permanganat de potasiu în mediu alcalin formează fluorenonă. Reacţii de substituţie propriu-zise la nucleu au loc la tratarea c. cu săruri de diazoniu :



În soluţie de acid sulfuric concentrat sau în soluţii apoase de alcalii, c. dezvoltă coloraţii caracteristice. Domeniul de aplicaţii al c. s-a îngustat mult de cînd s-a renunţat în mare măsură la utilizarea coloranţilor chinonici. Unele naftochinone au proprietăţi farmacodinamice, cum este grupul vitaminelor K ; 2-hidroxi-1,4-naftochinona are acţiune antimalarică ; plumbagina (5-hidroxi-2-metil-1,4-naftochinona) are acţiune antibacteriană. Cloranilul şi 2,3-dicloro-1,4-naftochinona au proprietăţi fungicide şi se folosesc la protejarea legumelor, merelor şi cartofilor. *p*-Benzochinona se poate utiliza şi ca inhibitor de polimerizare. V. şi *Antrachinonă* ; *Chinoxalină* ; *Cloranil*.

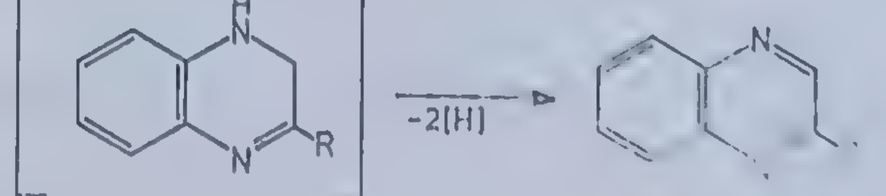
CHINOXALINĂ (benzopirazină), $C_8H_6N_2$, masa mol. 130,15, cristale albe, p.t. 29...30°C, p.f. 226°C, 110...111°C/12 mm Hg, 44...45°C/1 mm Hg, n_D^{48} 1,6231, miscibilă cu apa, alcoolul etilic, eterul etilic, benzenul. Clorhidrat, desc. 184°C, sulfat, p.t. 186...187°C. C. se prepară prin condensarea *o*-fenilendiaminei cu glioxal (sub formă de combinaţie bisulfitică) la 60...70°C. Această reacţie de condensare a *o*-fenilendiaminelor cu compuşi 1,2-dicarbonilici a fost independent descoperită de Körner şi Hinsberg în 1884. Denumirea de c. propusă de Hinsberg vrea să evidenţieze înrudirea cu chinolina şi proveniena din glioxal. Structura a fost confirmată de Gabriel şi Sonn în 1907 prin oxidarea c. la acid pirazin-2,3-dicarboxilic. C. este cap de serie al unei clase importante de compuşi heterociclici.



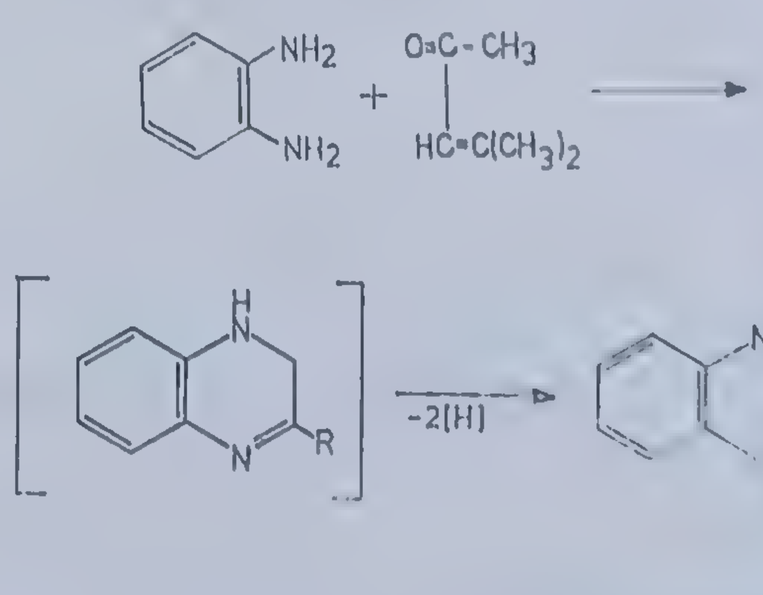


Metode de sinteză

Reacţia Hinsberg s-a utilizat multă vreme ca metodă analitică atît pentru *o*-diamine aromatice, cît şi pentru compuşi 1,2-dicarbonilici, deoarece rezultă substanţe cristaline cu puncte de topire nete şi cu randamente mari, de exemplu, cu benzilul (R = Ph) :



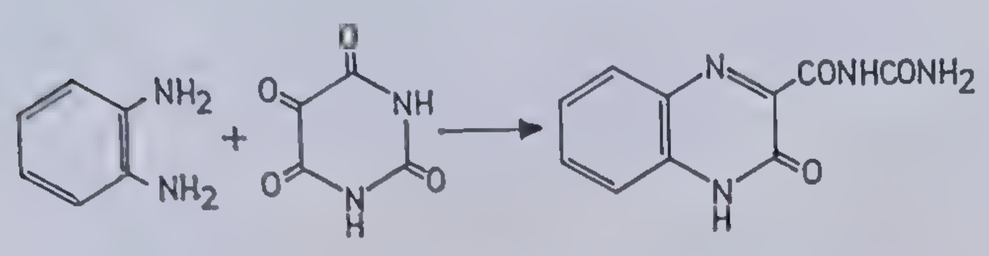
Reacţia se poate efectua în soluţie apoasă, alcoolică, de acid acetic sau de dioxan, la temperaturi variind între 0°C şi temperatura de fierbere a solventului. Pentru unii derivaţi ai benzenului cu împiedicare sterică se utilizează ca solvent dimetilanilină (p.f. 193°C). În locul compuşilor 1,2-dicarbonilici se pot utiliza α-halocetone, rezultînd c. 2-substituite, reacţia implicînd oxidarea *in situ* a 3,4-dihidroderivatului, produsul primar de condensare :



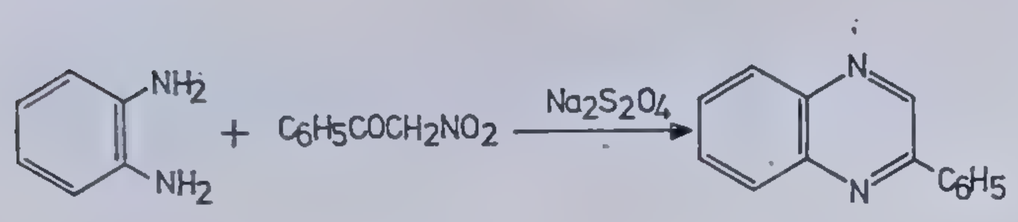
A doua variantă constă în condensarea soluţiei alcoolice de *o*-diamină cu o α-izonitrozocetonă (monoxima unei α-dicetone sau α-cetoaldehide, de exemplu, diacetilmonoxima, cu R = R' = Me, α-izonitrozoacetona, cu R = Me, R' = H, ω-izonitrozoacetofenona cu R = Ph, R' = H) :

Dioximele, în general, nu condensează cu *o*'-fenilendiaminele în aceste condiţii. Pentozele şi hexozele reacţionează cu *o*-fenilendiaminele şi conduc la derivaţi de c., probabil prin formarea intermediară a unei osone. Condensarea *o*-fenilendiamine-

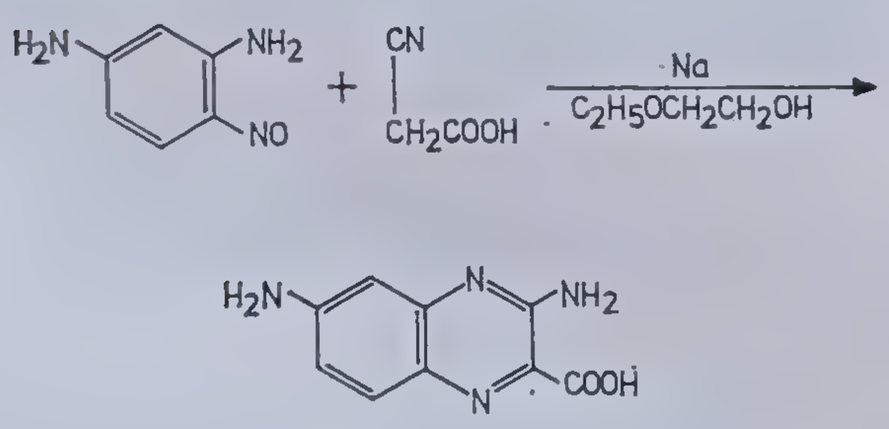
lor cu α-cetoacizi conduce la chinoxalin-2-one, iar cu acid mesoxalic rezultă acid chinoxalin-3-on-2-carboxilic.
Prin condensarea *o*-fenilendiaminei cu aloxan în soluţie neutră rezultă ureida :



Reacţia *o*-diaminelor aromatice cu ω-nitroacetofenonă în prezenţă de ditionit de sodiu conduce la 2-fenilchinoxaline :



Condensarea *o*-nitrozoanilidelor cu acid cianacetic sau cianacetamidă reprezintă o metodă de sinteză a c. nesimetric substituite :



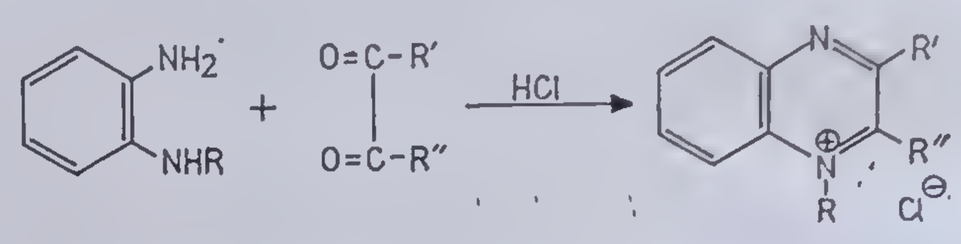
Toţi compuşi nesimetric substituiţi rezultă şi din 1,2-diamine aromatice cu cetone α,β-nesaturate, prin dehidrogenare ulterioară.

Proprietăţi fizice

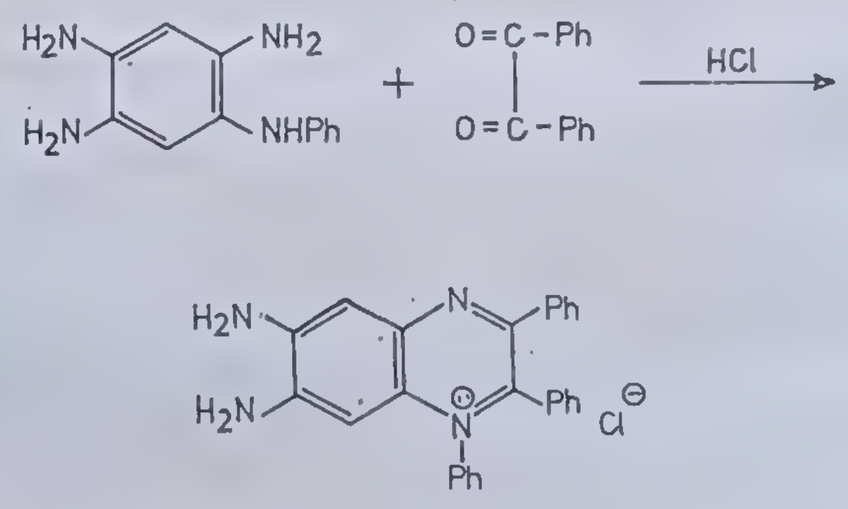
C. şi homologii inferiori sînt substanţe lichide sau solide cu puncte de topire scăzute. Monometilderivaţii sînt solubili în apă, formează uşor hidraţi şi deseori compuşii sînt mai solubili în apă rece decît în apă caldă, datorită stabilităţii mai mari a hidraţilor la temperaturi mai scăzute. C. şi homologii săi sînt antrenabili cu vapori şi sublimează. Compuşii au miros asemănător cu al c.

Reacţii

Ca şi pirazina, c. este o bază foarte slabă, $pK_a \sim 0{,}8$ (20°C). Atît compusul de bază, cît şi alchil- sau arilderivaţii formează doar săruri monoacide, însă soluţiile lor în acid sulfuric concentrat sînt intens colorate, ceea ce ar indica posibilitatea de formare a unor săruri diacide. Prin tratare cu halogenuri de alchil, sulfaţi de dialchil sau halogenuri de fenacil, în soluţie de acetonitril la fierbere, se formează monosăruri cuaternare de amoniu, instabile. Procedeul de cuaternizare a c. are aplicaţii preparative limitate datorită vitezelor lente de reacţie, a randamentelor scăzute şi a efectului inhibant exercitat de prezenţa unor substituenţi în ciclul pirazinic. Un procedeu simplu de preparare a sărurilor de chinoxaliniu (sau stilbazoniu, după o denumire mai veche) a fost pus la punct de Kehrmann şi Messinger (1891) prin condensarea *o*-amino-*N*-alchilanilinelor cu 1,2-dicetone, în prezenţă de acid clorhidric :



Amina secundară reacţionează mult mai rapid decît amina primară, ceea ce s-a dovedit prin reacţia :



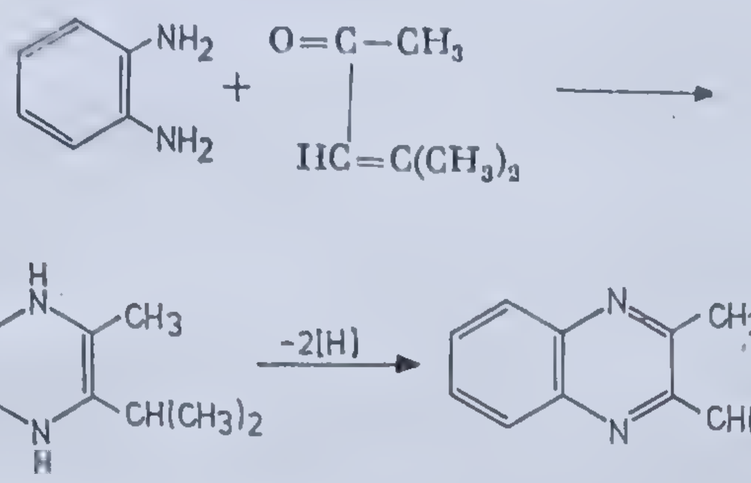
în care rezultă doar sarea de chinoxaliniu ca unic produs de reacţie. Sărurile cuaternare sînt compuşi cristalini, intens coloraţi, care se descompun prin încălzire. Bazele de amoniu cuaternar, care rezultă prin tratarea sărurilor cuaternare cu hidroxizi alcalini, manifestă proprietăţi de pseudobaze, fiind neelectroliţi, ca şi compuşii similari din seria chinolinică.

Substituţie. Prezenţa atomilor de azot în nucleul pirazinic micşorează aproape total capacitatea de substituţie electrofilă în nucleul benzenic adiacent : c. nu se nitrează în condiţii blinde. Prin tratare cu un amestec de oleum şi acid azotic la 90°C, timp de 24h se obţin 1,5 % 5-nitrochinoxalină şi 24 % 5,6-dinitrochinoxalină.

Adiţie. C. adiţionează la nucleul pirazinic reactanţi nucleofili ca bisulfitul de sodiu, acidul cianhidric sau compuşi Grignard. În reacţia c. cu bromură de alilmagneziu se formează 86 % 2,3-dialil-1,2,3,4-tetrahidrochinoxalină. În comparaţie cu alte azaaromate, c. este mult mai reactivă în aceste adiţii nucleofile. Reactivitatea în seria azaaromatică creşte în ordinea : piridină < chinolină ~ izochinolină < fenantridină ~ acridină < c.

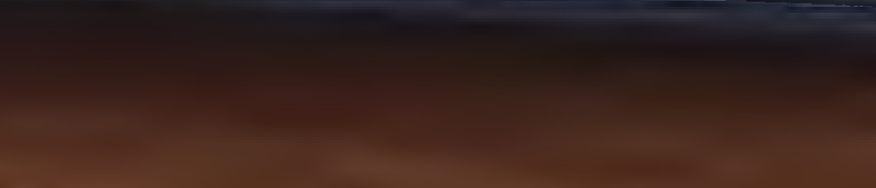
Reducere. Reducerea la 1,2,3,4-tetrahidrochinoxalină se realizează cu sodiu în alcool sau catalitic. Reducerea cu hidrură de litiu şi aluminiu este stereospecifică. Astfel, 2,3-dimetilchinoxalina se transformă în mezo(*cis*)-1,2,3,4-tetrahidroderivat. 1,2-Dihidrochinoxalinele sînt compuşi foarte instabili, greu de izolat, deoarece sînt uşor oxidaţi de aer sau agenţi oxidanţi blînzi ($FeCl_3$) la c. O caracteristică a acestor compuşi este fluorescenţa puternică în soluţie. În general, 1,2-dihidrochinoxalinele sînt baze foarte slabe şi formează săruri monoacide. 1,4-Dihidrochinoxalinele se pot obţine, de exemplu,

prin condensarea *o*-fenilendiaminei cu oxid de mezitil :



Acești compuși se diferențiază total de izomerii 1,2-dihidrogenați. 1,4-Dihidrochinoxalinele formează săruri diacide și nu prezintă fluorescență în soluție. Se oxidează la c., dar nu se pot reduce prin tratare cu sodiu și alcool. 1,2,3,4-Tetrahidrochinoxalinele se pot dehidrogena la c. cu fericianură de potasiu sau catalitic pePd/C. 1,2, 3,4-Tetrahidrochinoxalinele prezintă proprietăți bazice bine definite, formînd picrați, oxalați sau acilderivați cristalizați. Constantele de disociere bazică sînt $K_1 = 6{,}8 \cdot 10^{-2}$ și $K_2 = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$. Valorile relativ apropiate explică formarea de bisderivați și imposibilitatea izolării produsului de monosubstituție la azot. 1,2,3,4-Tetrahidrochinoxalina este redusă cu randamente cantitative la decahidrochinoxalină, cu hidrogen, pe PtO_2, în prezență de acid clorhidric în etanol absolut. În mediu apos se produce hidrogenoliza și rezultă *N*-ciclohexil-etilendiamină. Hidrogenarea c. sau a 1,2,3,4-tetrahidrochinoxalinei pe Rh/Al_2O_3 sau pe Ni Raney la 100°C și 136 atm duce la mezo(*cis*)-decahidrochinoxalină (p.t. 56...58°C). Hidrogenarea pe Pd/C la 180°C și 50 atm duce la (—)-(*trans*)-decahidrochinoxalină, p.t. 150...151°C.

Oxidare. Prin tratarea c. cu un echivalent de acid peracetic în acid acetic se formează chinoxalin-1-oxid, iar cu exces de acid peracetic rezultă bis-*N*-oxidul, compus cristalin galben, p.t. 238...239°C, care manifestă proprietăți bazice marcate. Substituenții în poziția 2 inhibă în general *N*-oxidarea în poziția 1. C. 5-substituite formează doar mono-*N*-oxizi (probabil în poziția 1) și nu se bis-*N*-oxidează. La c. 6-substituite, randamentele de 1,4-bisoxizi scad odată cu creșterea capacității atrăgătoare de electroni a substituentului. Bis-*N*-oxizii c. cu grupe alchil în poziția α sînt solubili în alcalii datorită tautomeriei :

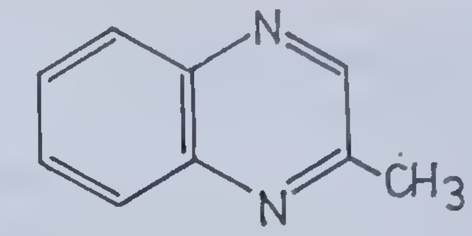


Natura și poziția substituenților la ciclul pirazinic sau benzenic influențează net capacitatea de *N*-oxidare și proprietățile *N*-oxizilor. Tratarea c. cu persulfat de amoniu sau cu perhidrol în acid acetic conduce la 2,3-dihidroxichinoxalină. Nucleul chinoxalinic este inert la acțiunea oxidantă a acidului azotic sau a bicromatului de potasiu, dar se transformă cu ușurință în acid pirazin-2,3-dicarboxilic prin tratare cu permanganat de potasiu în mediu bazic (randamente cca 66 %). Randamente foarte bune de acid pirazin-2,3-dicarboxilic se obțin prin oxidarea electrolitică a c. cu anod de cupru.

Derivați

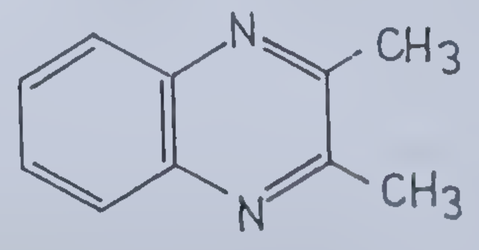
Alchilchinoxaline. Grupele metil din poziția α sînt puternic activate și participă cu ușurință în reacțiile tipice ale compușilor cu metilen activ : condensări cu aldehide aromatice în care rezultă α-stirilchinoxaline ; sărurile cuaternare *N*-alchilate ale α-metilchinoxalinei sînt și mai reactive și formează coloranți albaștri de tip cianinic. Metilchinoxalinele participă de asemenea în condensări de tip Claisen sau în reacții Mannich.

2-*Metilchinoxalina,* p.f. 242...245°C, se prepară pe scară largă din *o*-fenilendiamină și izonitrozoacetonă. Se oxidează

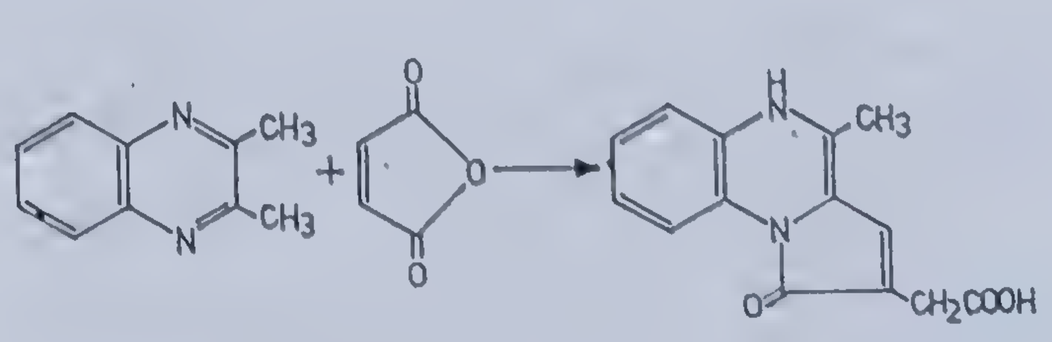


cu dioxid de seleniu la chinoxalin-2-aldehidă. Bromurarea se face în catena laterală. La 100°C, în prezență de acid acetic-acetat de sodiu, se formează prin bromurare 2-tribromometilchinoxalina, p.t. 109°C. Prin oxidare cu permanganat de potasiu alcalin la 50°C rezultă acid 5-metil-2,3-pirazindicarboxilic.

2,3-Dimetilchinoxalina, p.t. 106°C (hidrat, p.t. 85°C, sulfat,



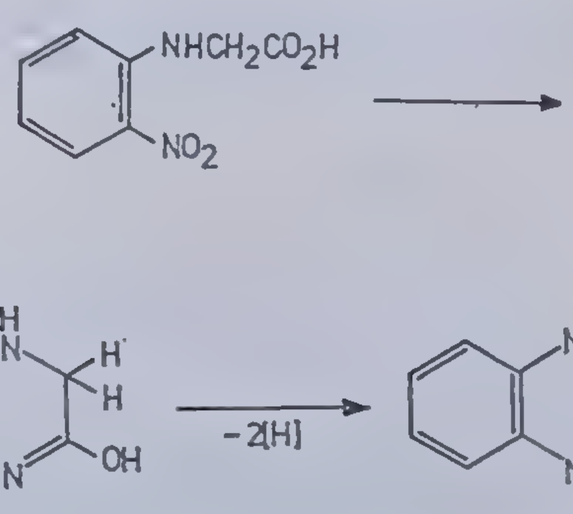
p.t. 151...152°C (desc.), cloroaurat, desc. 130°C, picrat, p.t. 189°C), se formează din *o*-fenilendiamină și diacetil sau diacetilmonoximă sau prin tratarea 2,3-diclorochinoxalinei cu iodură de metilmagneziu. În condensările cu aldehide participă ambele grupe metil rezultînd bis-stirilderivați, pe cînd în condensări Claisen participă doar o singură grupă metil. Cu piridină și iod formează iodura de chinoxalin-2,3-bis(metilenpiridiniu). 2,3-Dimetilchinoxalina reacționează cu dienofile tipice ca anhidrida maleică, *p*-benzochinona, *N*-fenilmaleinimida. Inițial, produsul de reacție a fost formulat ca un aduct dien, dar s-a dovedit că produșii au alte structuri, infirmînd tautomeria metil-metilenică sugerată la început :



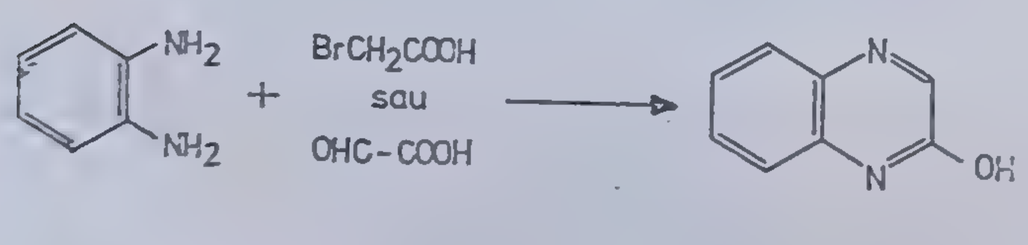
Halochinoxaline. α-Clorochinoxalinele se prepară prin tratarea α-hidroxichinoxalinelor cu oxiclorură de fosfor. În general, 2-clorochinoxalinele sînt insolubile în apă, ușor solubile în

solvenţi organici şi au puncte de topire scăzute (2-clorochinoxalina, p.t. 46...47°C). Atomul de halogen al 2-halochinoxalinelor este foarte labil faţă de agenţii nucleofili şi se substituie uşor cu amoniac sau amine sau cu alcoxizi alcalini, transformîndu-se în 2-amino- sau, respectiv, 2-alcoxichinoxalinele corespunzătoare. 2,3-Diclorochinoxalina hidrolizează uşor la 2,3-dihidroxichinoxalină cu acizi sau baze diluate; compusul condensează uşor cu *o*-fenilendiamina la fluoflavină şi cu 2,3-diaminochinoxalină la fluorubină.

Hidroxichinoxaline. Hidroxichinoxalinele se pot prepara prin ciclizarea *o*-nitrofenilglicinei, urmată de dehidrogenarea oxidativă a 2-hidroxi-3,4-dihidrochinoxalinei intermediare:



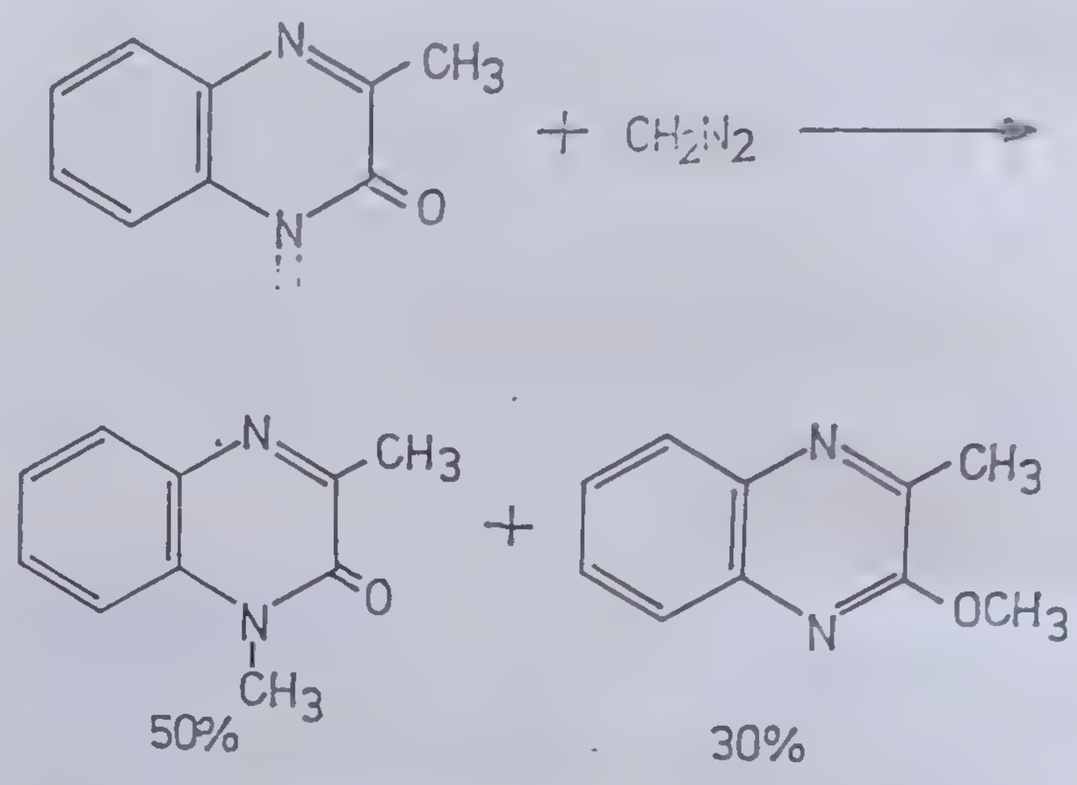
o-Fenilendiaminele pot reacţiona cu acid bromoacetic sau cu esteri glioxilici (sau cu cetoesteri), rezultînd hidroxichinoxaline:



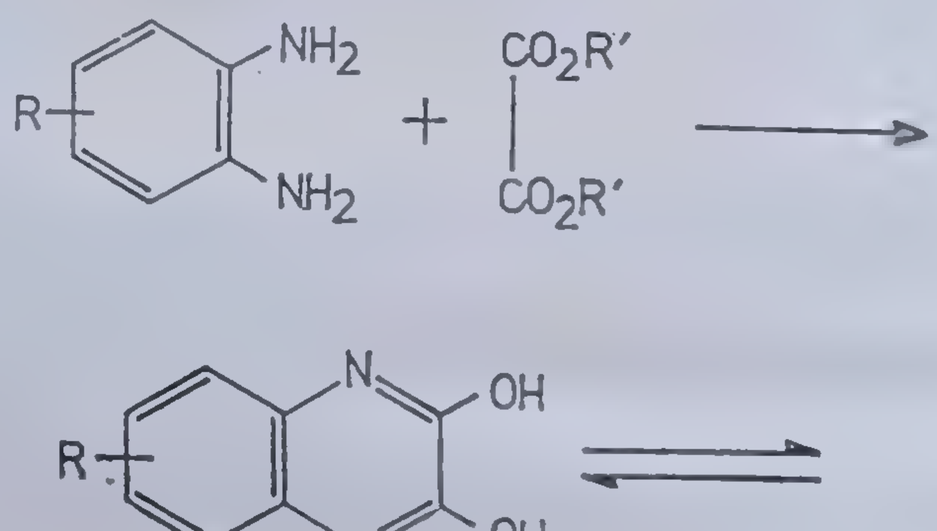
Dezavantajul acestor ultime două procedee este formarea de amestecuri de izomeri de poziţie, cînd se folosesc *o*-fenilendiamine substituite în nucleu. 2-Hidroxichinoxalinele sînt substanţe solide cu puncte de topire ridicate, greu solubile sau insolubile în solvenţi organici, dar uşor solubile în soluţii apoase de hidroxizi alcalini sau de amoniu. 2-Hidroxichinoxalina este o bază foarte slabă, cu pK_a 1,37. 2-Hidroxichinoxalinele prezintă tautometrie ceto-enolică, dar măsurările fizice demonstrează că atît în soluţie, cît şi în stare solidă este net favorizată forma cetonică (sau lactamică):

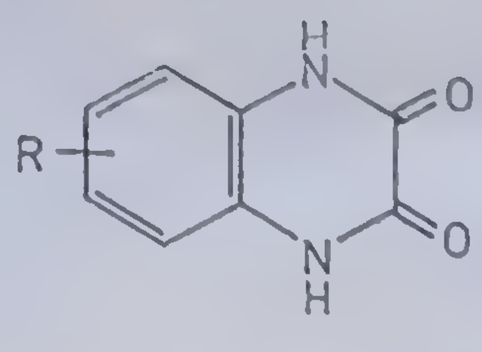
În schimb, 5- şi 6-hidroxichinoxalinele există predominant ca fenoli.

Acestea sînt baze şi, respectiv, acizi mai tari ca 2-hidroxiderivaţii izomeri. 2-Hidroxichinoxalinele dau mai uşor reacţii de *N*-alchilare decît de *O*-alchilare, prin tratare cu halogenuri sau cu sulfaţi de alchil în soluţie alcalină. Cu diazometan rezultă un amestec de *N*-metil şi *O*-metilderivaţi:



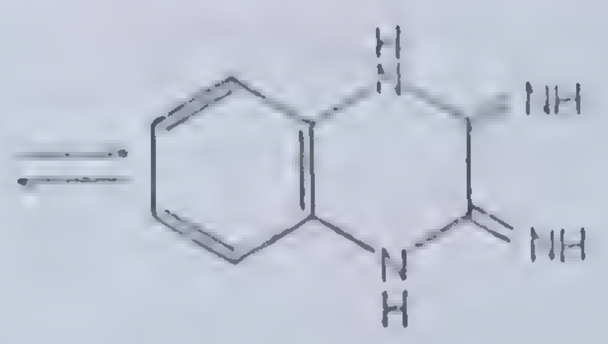
Prin tratare cu oxiclorură de fosfor se formează 2-clorochinoxaline. Spre deosebire de e. însăşi, 2-hidroxichinoxalina se poate nitra în condiţii blînde; în acid acetic se formează 7-nitroderivatul, pe cînd în acid sulfuric rezultă 6-nitroderivatul. Oxidarea 2-hidroxichinoxalinei cu peroxid de hidrogen în acid acetic la cald conduce la 2,3-dihidroxichinoxalină. 2,3-Dihidroxichinoxalinele se mai prepară prin condensarea *o*-fenilendiaminelor cu acid sau ester oxalic în exces:

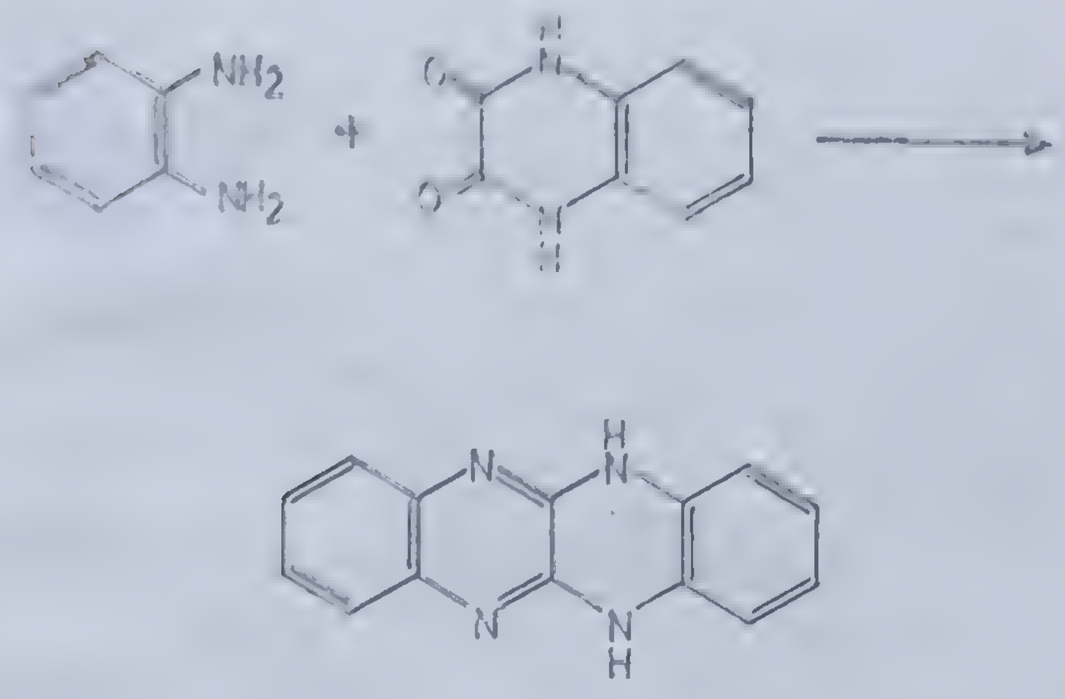




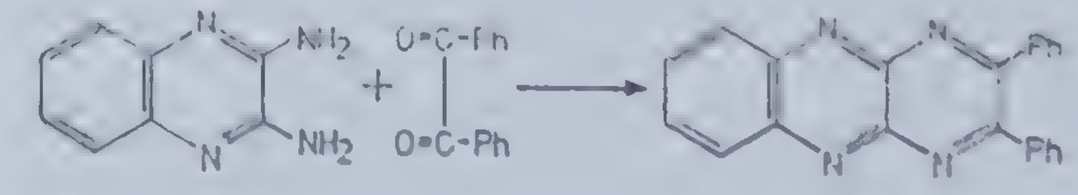
2,3-Dihidroxichinoxalina este o substanţă solidă care nu se topeşte pînă la 350°C, foarte puţin solubilă în apă şi solvenţi organici, dar solubilă în acid acetic. Prezintă o fluorescenţă albastră în lumină UV. Se comportă ca un acid monobazic, se dizolvă în soluţii apoase de hidroxizi şi carbonaţi alcalini. Compusul nu se acetilează. Formează un derivat *O*-monobenzoilat prin reacţia cu clorură de benzoil în piridină. Cu oxiclorură de fosfor în dimetilanilină formează 2,3-diclorochinoxalină. Prin nitrare în acid sulfuric rezultă 6-nitroderivatul, iar în exces de agent nitrant se formează 6,7-dinitrochino-

...-2,3-dicetonă. La fel, clorurarea și bromurarea se fac tot în poziția 6 sau în pozițiile 6 și 7. 2,3-Dihidroxichinoxalina provoacă o ușoară scădere a conductibilității soluțiilor de acid boric, ceea ce indică predominanța formei cetonice. De altfel, 2,3-dihidroxichinoxalina condensează cu *o*-fenilendiamina la temperaturi ridicate sau în cataliză acidă cu formare de flaoflavină (dihidrodichinoxalina)



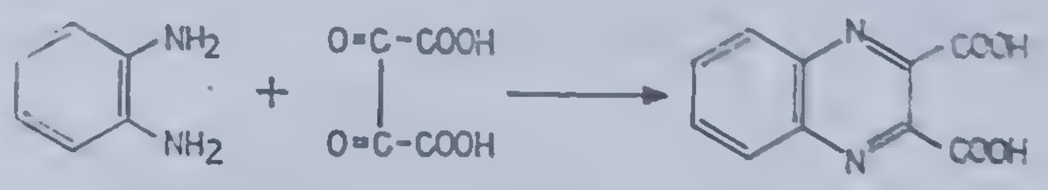


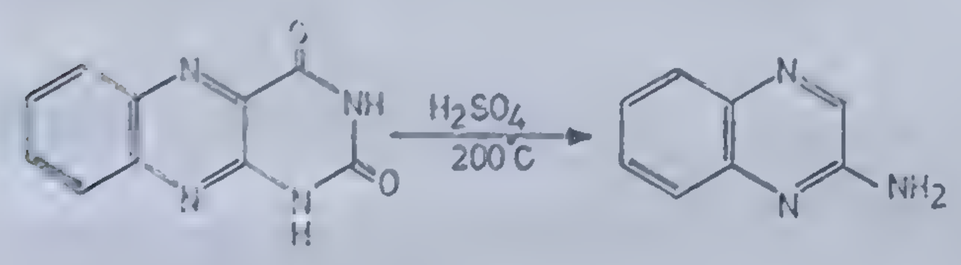
2,3-Diaminochinoxalina reacționează cu 1,2-dicetone și formează pirazinochinoxaline, ceea ce confirmă existența formei aminice :



Aminochinoxaline. Metoda cea mai generală de preparare a 2-aminochinoxalinelor este amonoliza 2-clorochinoxalinelor sub presiune, la temperaturi cuprinse între 70 și 170°C, în soluție alcoolică. 2-Aminochinoxalina se mai poate prepara și prin încălzirea aloxazinei cu acid sulfuric concentrat la 200°C :

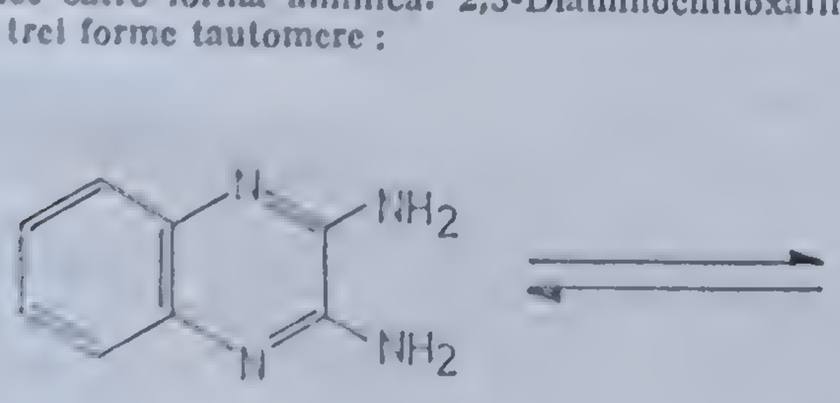
Acizi chinoxalincarboxilici. Acizii chinoxalincarboxilici se prepară în general prin oxidarea alchilchinoxalinelor corespunzătoare. Acidul 2-chinoxalincarboxilic, p.t. 212°C, solubil în apă caldă, alcool etilic, cloroform, acetonă, se decarboxilează la topire. Acidul chinoxalin-2,3-dicarboxilic se prepară prin condensarea *o*-fenilendiaminei cu acid dicetosuccinic :



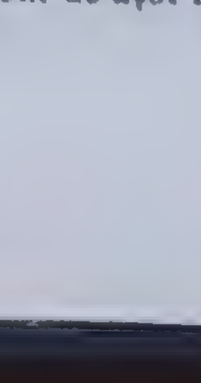


Compusul se mai poate obține și prin oxidarea fenazinei cu permanganat de potasiu în mediu bazic. Acidul chinoxalin-2,3--dicarboxilic (p.t. 190°C) se decarboxilează ușor prin încălzire la punctul de topire, cu formarea acidului monocarboxilic. Prin oxidare cu permanganat de potasiu în mediu bazic se transformă în acid pirazintetracarboxilic.

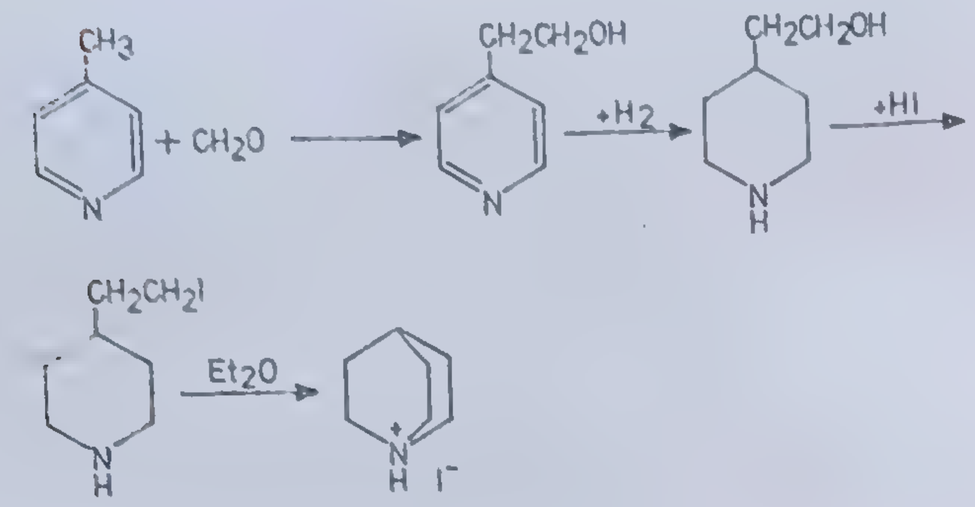
2,3-Diaminochinoxalina se poate prepara și prin condensarea *o*-fenilendiaminei cu dician. Aminochinoxalinele prezintă tautomerie, ca toate aminele din sistemele heterociclice cu azot. La 2-aminochinoxalină echilibrul este deplasat aproape complet către forma aminică. 2,3-Diaminochinoxalina prezintă trei forme tautomere :



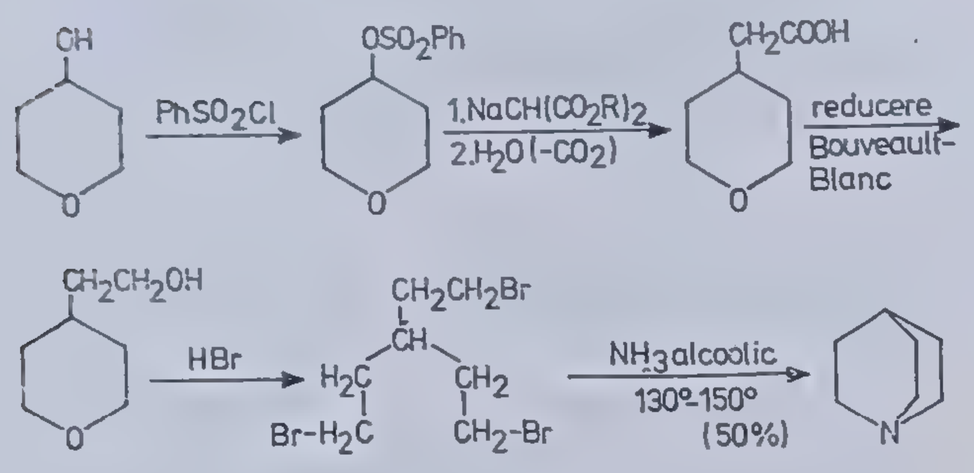
CHINUCLIDINĂ, (1-azabiciclo[2.2.2] octan), $C_7H_{13}N$,



masa mol. 111,19, substanță cristalină, p.t. 158° (în tub închis), sublimează ușor, foarte volatilă, cu miros de amoniac, foarte solubilă în apă și solvenți organici. Picrat, ace galben-deschis, p.t. 275...270° (EtOH) ; tetracloroaurat, foițe, p.t. 271... ...273° (desc.) (H_2O) ; hexacloroplatinat, foițe, p.t. 238... ...240° (desc.) (H_2O) ; etiodură, plăcuțe, higroscopice, p.t. 270...271° (EtOH). Nucleul e. se regăsește în chinină și alți alcaloizi izolați din *Chinchona*. A fost sintetizată prima dată în 1909 din γ-picolină condensată cu formaldehidă, urmată de reducerea 4-hidroxietilpiridinei la 4-hidroxietilpiperidină, care este apoi transformată în 4-iodoetilpiperidină ; aceasta se ciclizează extrem de ușor în eter și formează iodohidratul e. :



Uşurinţa cu care se formează puntea 1,4 în inelul piperidinic ar indica o configuraţie baie netensionată a acestui ciclu. Prelog (1937) a imaginat o altă schemă generală de sinteză a c. şi a 2- şi 3-alchilderivaţilor săi, plecînd de la 4-piranol şi în care etapa cheie este reacţia derivatului tribromurat cu amoniacul



C. are o structură simetrică, ceea ce explică punctul său de topire ridicat comparativ cu alchilchinuclidinele care sînt în general compuşi lichizi, uleioşi (3-etilchinuclidina, p.f. 190... ...192°C). Chiar şi benzochinuclidina, în ciuda masei sale moleculare mari, are p.t. doar 68...69°C. Pe de altă parte, c. manifestă o deosebită stabilitate chimică. Nu suferă degradare prin fierbere cu acizii clorhidric sau iodhidric, prin încălzire cu acidul sulfuric sau acidul azotic la 100°C sau prin tratare cu permanganat de potasiu în mediu acid. **C.** poate fi dehidrogenată cu deschidere de ciclu în prezenţă de Pd/C la 300°C, transformîndu-se în etilpiridină. **C.** formează aducţi foarte stabili cu diverşi acizi Lewis. Bazicitatea c. este apreciabil mai mare decît a unor amine terţiare cum este trietilamina, cu care se înrudeşte structural ; acest fapt s-a atribuit factorilor geometrici care fac ca perechea de electroni neparticipanţi din c. să nu fie ecranată steric.

stanţei, activitatea optică dispare. Se poate deduce, deci, că în acest caz, activitatea optică este determinată de modul de aranjare a unităţilor structurale în reţeaua cristalină a substanţei respective. **C.** *cristalină* (fără a fi fost denumită astfel în vremea aceea) a fost observată încă din 1811, de către Arago, la cristalele de cuarţ. Ulterior, fenomenul a fost semnalat şi pentru alte substanţe cristaline, ca de exemplu $NaClO_3$ sau $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Mai tîrziu, Biot a observat că proprietatea de a roti planul luminii polarizate se manifestă şi la soluţiile unor produşi naturali. Pentru substanţele care prezintă activitatea optică şi în stare dizolvată sau în topitură, fenomenul este provocat de înseşi particularităţile structurale ale moleculelor. Este vorba deci de o c. *moleculară*. **C.** este condiţia necesară şi suficientă pentru existenţa enantiomerilor unui compus chimic, deci pentru apariţia activităţii optice (v. şi *Activitate optică*). Asimetria (care nu permite existenţa nici unui fel de element de simetrie) este însă o condiţie suficientă (toate moleculele asimetrice prezintă activitate optică), dar nu şi necesară, deoarece există substanţe optic active care nu sînt asimetrice pentru că posedă un element de simetrie, cum ar fi de exemplu o axă de simetrie de ordinul doi, C_2. O astfel de substanţă este *trans*-1,2-dimetil ciclopropanul (fig. 1). Aceeaşi situaţie apare şi în cazul

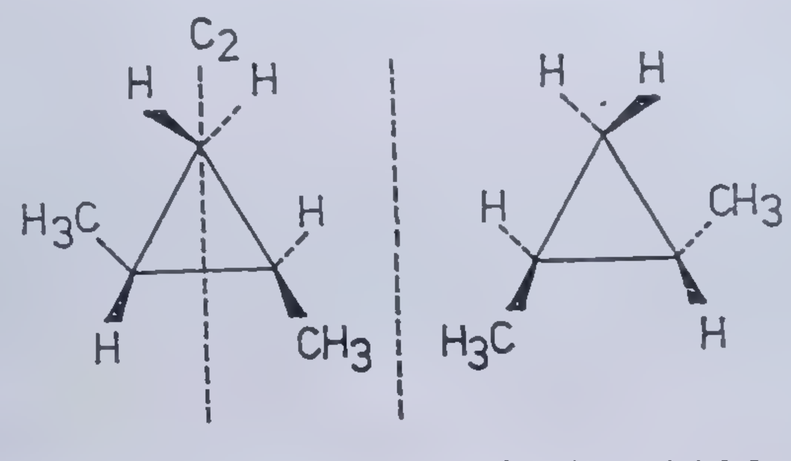


Fig. 1. Cei doi enantiomeri ai *trans*-1,2-dimetilciclohexanului

moleculei acidului tartric optic activ (+ sau —), care este chirală deşi posedă un element de simetrie, o axă C_2 (element de simetrie de ordinul 2), perpendiculară pe direcţia legăturii $C_2—C_3$ (fig. 2). O moleculă într-o configuraţie sau con-

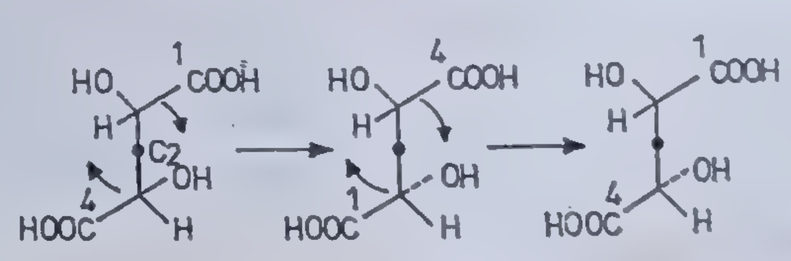
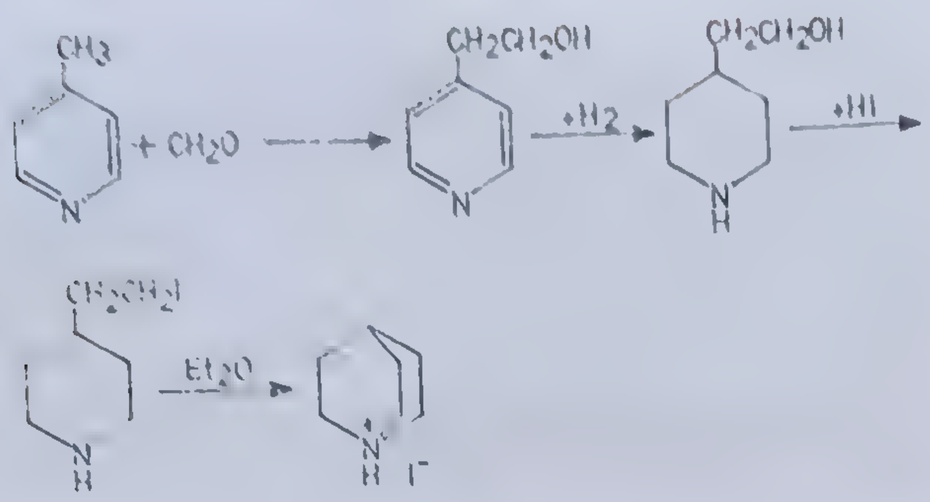
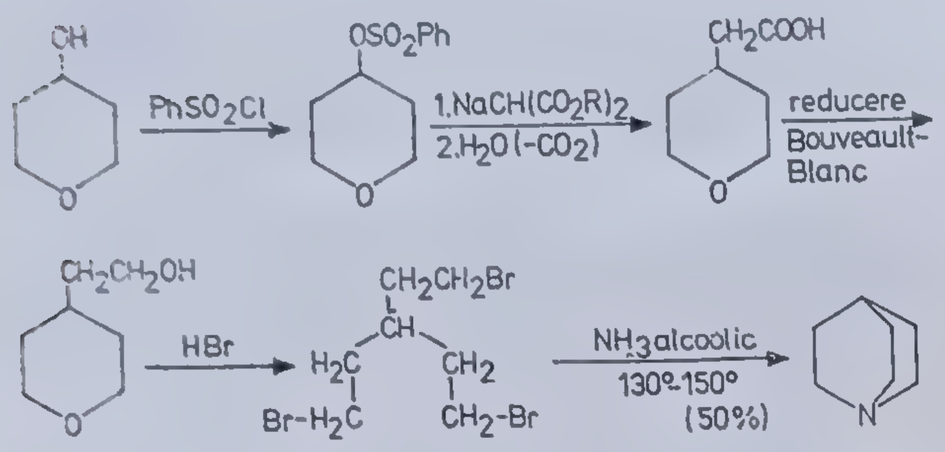


Fig. 2. Punerea în evidenţă a axei C_2 în cazul moleculei acidului tartric optic activ.

CHIRALITATE, proprietate geometrică de neidentitate (nesuperpozabilitate) a unui obiect (a unei molecule) cu imaginea sa în oglindă. Termenul derivă de la numele grecesc al mîinii (*cheir*), sugerînd neidentitatea (nesuperpozabilitatea) mîinii stîngi şi a celei drepte, prin mişcări de rotaţie şi translaţie în plan. Termenul a fost introdus de Lord Kelvin în anul 1883, apărînd apoi într-o publicaţie din 1904. Dată uitării mult timp, noţiunea a fost reactualizată la mijlocul acestui secol în domeniul fizicii nucleare şi şi-a găsit consacrarea definitivă în domeniul stereochimiei, înlocuind termenul de disimetrie utilizat pentru a caracteriza molecule care prezintă activitate optică deşi nu sînt asimetrice. **C.**, şi deci, activitatea optică se poate manifesta numai la substanţe în stare cristalină. Prin dizolvarea sau topirea cristalelor substanţă dată este chirală dacă nu este identică (superpozabilă) cu imaginea sa în oglindă, dacă nu posedă deci un plan de simetrie. Toate moleculele care posedă plan de simetrie sînt achirale. Moleculele chirale nu pot poseda un centru de simetrie sau o axă de rotire-oglindire (elemente de simetrie de ordinul 2). Trans-1,2-dicloroetena este achirală pentru că are o axă de simetrie de rotire-oglindire, S_2, care implică şi existenţa unui centru de simetrie (fig. 3). Relaţia dintre c. şi asimetrie este bine evidenţiată prin menţionarea faptului că toate moleculele asimetrice sînt chirale, dar nu toate moleculele chirale sînt asimetrice. **C.** unui obiect sau a unei molecule *n*-dimensionale poate fi observată doar într-un spaţiu cu dimensionalitate identică (R^n). Molecule plane ca $CH_3—CHO$ sau $ClCH=CHBr$, cu hibridizare sp^2, sînt chirale într-un spaţiu bi-



Uşurinţa cu care se formează puntea 1,4 în inelul piperidinic ar indica o configuraţie baie netensionată a acestui ciclu. Prelog (1937) a imaginat o altă schemă generală de sinteză a c. şi a 2- şi 3-alchilderivaţilor săi, plecînd de la 4-piranol şi în care etapa cheie este reacţia derivatului tribromurat cu amoniacul



C. are o structură simetrică, ceea ce explică punctul său de topire ridicat comparativ cu alchilchinuclidinele care sînt în general compuşi lichizi, uleioşi (3-etilchinuclidina, p.f. 190... ...192°C). Chiar şi benzochinuclidina, în ciuda masei sale moleculare mari, are p.t. doar 68...69°C. Pe de altă parte, c. manifestă o deosebită stabilitate chimică. Nu suferă degradare prin fierbere cu acizii clorhidric sau iodhidric, prin încălzire cu acidul sulfuric sau acidul azotic la 100°C sau prin tratare cu permanganat de potasiu în mediu acid. **C.** poate fi dehidrogenată cu deschidere de ciclu în prezenţă de Pd/C la 300°C, transformîndu-se în etilpiridină. **C.** formează aducţi foarte stabili cu diverşi acizi Lewis. Bazicitatea c. este apreciabil mai mare decît a unor amine terţiare cum este trietilamina, cu care se înrudeşte structural ; acest fapt s-a atribuit factorilor geometrici care fac ca perechea de electroni neparticipanţi din c. să nu fie ecranată steric.

stanţei, activitatea optică dispare. Se poate deduce, deci, că în acest caz, activitatea optică este determinată de modul de aranjare a unităţilor structurale în reţeaua cristalină a substanţei respective. **C.** *cristalină* (fără a fi fost denumită astfel în vremea aceea) a fost observată încă din 1811, de către Arago, la cristalele de cuarţ. Ulterior, fenomenul a fost semnalat şi pentru alte substanţe cristaline, ca de exemplu $NaClO_3$ sau $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Mai tîrziu, Biot a observat că proprietatea de a roti planul luminii polarizate se manifestă şi la soluţiile unor produşi naturali. Pentru substanţele care prezintă activitatea optică şi în stare dizolvată sau în topitură, fenomenul este provocat de însăşi particularităţile structurale ale moleculelor. Este vorba deci de o c. *moleculară*. **C.** este condiţia necesară şi suficientă pentru existenţa enantiomerilor unui compus chimic, deci pentru apariţia activităţii optice (v. şi *Activitate optică*). Asimetria (care nu permite existenţa nici unui fel de element de simetrie) este însă o condiţie suficientă (toate moleculele asimetrice prezintă activitate optică), dar nu şi necesară, deoarece există substanţe optic active care nu sînt asimetrice pentru că posedă un element de simetrie, cum ar fi de exemplu o axă de simetrie de ordinul doi, C_2. O astfel de substanţă este *trans*-1,2-dimetil ciclopropanul (fig. 1). Aceeaşi situaţie apare şi în cazul

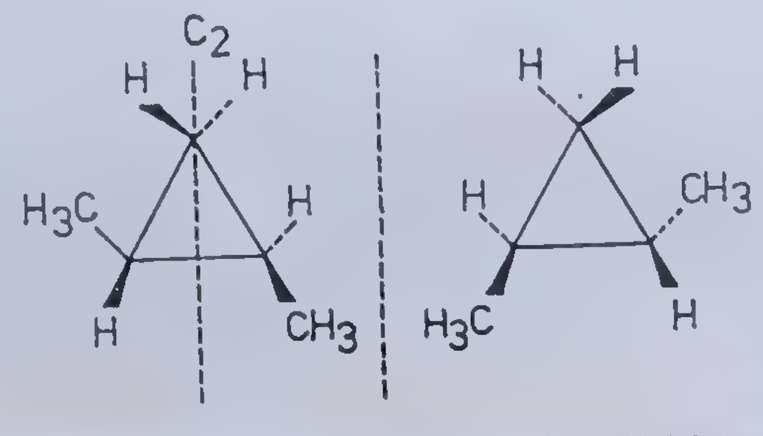


Fig. 1. Cei doi enantiomeri ai *trans*-1,2-dimetilciclohexanului

moleculei acidului tartric optic activ (+ sau −), care este chirală deşi posedă un element de simetrie, o axă C_2 (element de simetrie de ordinul 2), perpendiculară pe direcţia legăturii C_2-C_3 (fig. 2). O moleculă într-o configuraţie sau con-

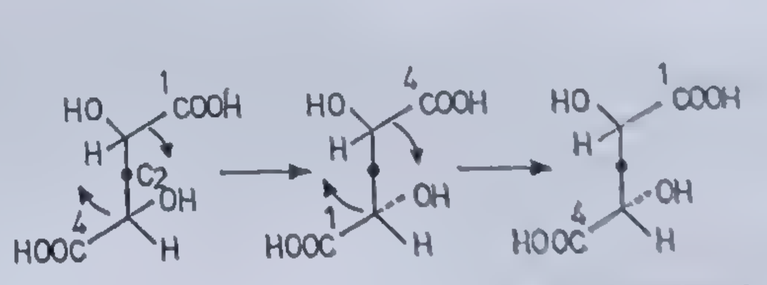


Fig. 2. Punerea în evidenţă a axei C_2 în cazul moleculei acidului tartric optic activ.

CHIRALITATE, proprietate geometrică de neidentitate (nesuperpozabilitate) a unui obiect (a unei molecule) cu imaginea sa în oglindă. Termenul derivă de la numele grecesc al mîinii (*cheir*), sugerînd neidentitatea (nesuperpozabilitatea) mîinii stîngi şi a celei drepte, prin mişcări de rotaţie şi translaţie în plan. Termenul a fost introdus de Lord Kelvin în anul 1883, apărînd apoi într-o publicaţie din 1904. Dată uitării mult timp, noţiunea a fost reactualizată la mijlocul acestui secol în domeniul fizicii nucleare şi şi-a găsit consacrarea definitivă în domeniul stereochimiei, înlocuind termenul de disimetrie utilizat pentru a caracteriza molecule care prezintă activitate optică deşi nu sînt asimetrice. **C.**, şi deci, activitatea optică se poate manifesta numai la substanţe în stare cristalină. Prin dizolvarea sau topirea cristalelor substanţei dată este chirală dacă nu este identică (superpozabilă) cu imaginea sa în oglindă, dacă nu posedă deci un plan de simetrie. Toate moleculele care posedă plan de simetrie sînt achirale. Moleculele chirale nu pot poseda un centru de simetrie sau o axă de rotire-oglindire (elemente de simetrie de ordinul 2). Trans-1,2-dicloroetena este achirală pentru că are o axă de simetrie de rotire-oglindire, S_2, care implică şi existenţa unui centru de simetrie (fig. 3). Relaţia dintre c. şi asimetrie este bine evidenţiată prin menţionarea faptului că toate moleculele asimetrice sînt chirale, dar nu toate moleculele chirale sînt asimetrice. **C.** unui obiect sau a unei molecule *n*-dimensionale poate fi observată doar într-un spaţiu cu dimensionalitate identică (R^n). Molecule plane ca CH_3-CHO sau ClCH = CHBr, cu hibridizare sp^2, sînt chirale într-un spaţiu bi-

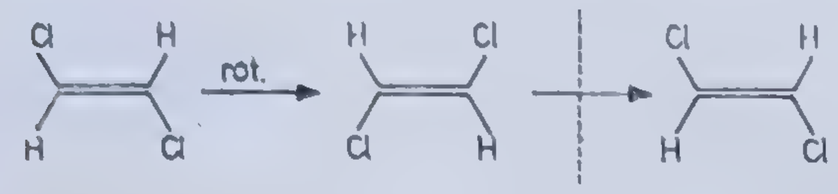
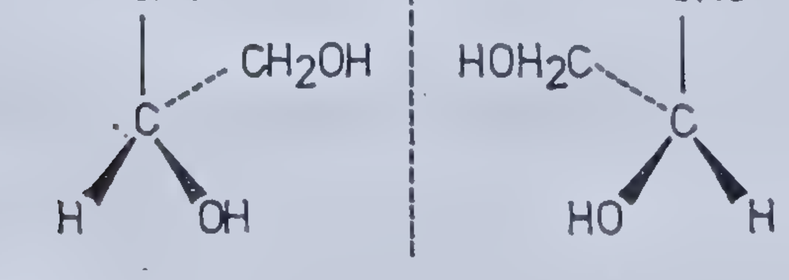


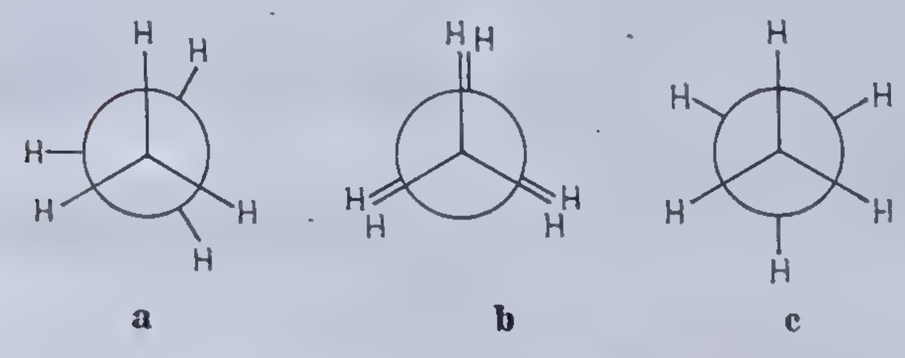
Fig. 3. Punerea în evidenţă a axei S_2 în cazul moleculei *trans*-1, 2-dicloretenei.

dimensional, R^2, dar achirale în R^3. Moleculele tridimensionale, ca cele ale aldehidei D- şi L-gliceric (1, 2), sînt chirale în spaţiul tridimensional (R^3). Pentru discutarea c. tridimensionale trebuie luat în considerare un model al unei molecule individualizate, cu o configuraţie şi o conformaţie bine precizate. C. unei structuri moleculare nu poate fi apreciată



1 2

decît dacă se fac referiri la structuri considerate (cel puţin temporar) rigide. Configuraţia etanului, de exemplu, este achirală, deşi majoritatea conformaţiilor sale, ca de exemplu a, sînt chirale (fig. 4). Configuraţia unei molecule mobile este chirală

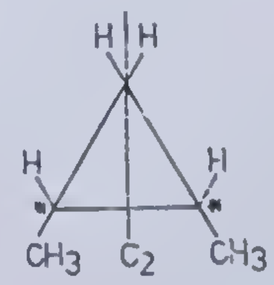


a b c

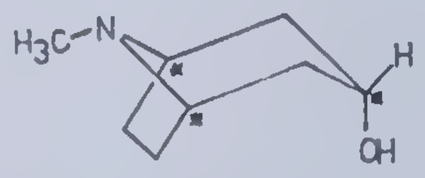
Fig. 4. Conformaţii ale moleculei etanului.

numai dacă toate conformaţiile sale sînt chirale, or, în cazul etanului, conformaţiile b (eclipsată) şi c (intercalată) sînt achirale. Substituirea unuia din cei doi atomi de carbon ai etanului cu substituenţi diferiţi duce la un *atom de carbon asimetric*, care face ca infinitatea conformaţiilor posibile să fie toate chirale; în acest caz, molecula, în ansamblul ei, devine chirală. Prin introducerea noţiunii de c., denumirea veche de centru asimetric ar trebui înlocuită cu noţiunea de *centru chiral* sau *centru de* c. Pentru atomul de carbon asimetric, care are toate cele patru valenţe legate de atomi sau grupe de atomi diferite, nomenclatura rămîne însă în continuare valabilă şi corectă. C. se manifestă şi la compuşi la care diferenţierea substituenţilor este minimă, cum ar fi cea cauzată de substituţia izotopică, de exemplu, în cazul CClBrFD. C., respectiv activitatea optică generată de c., nu apare la toate substanţele care posedă ca centru de c. un atom de carbon asimetric deoarece o astfel de moleculă poate admite un plan de simetrie

care anulează c. Un exemplu îl constituie *cis*-1,2-dimetilciclopropanul 3 sau tropina 4 (*endo*-3-hidroxi-*N*-metil-8-azabiciclo [3.2.1] octan), care deşi conţin două, respectiv trei centre

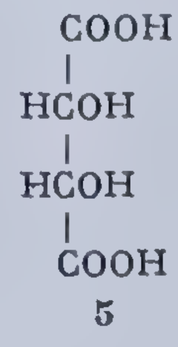


3



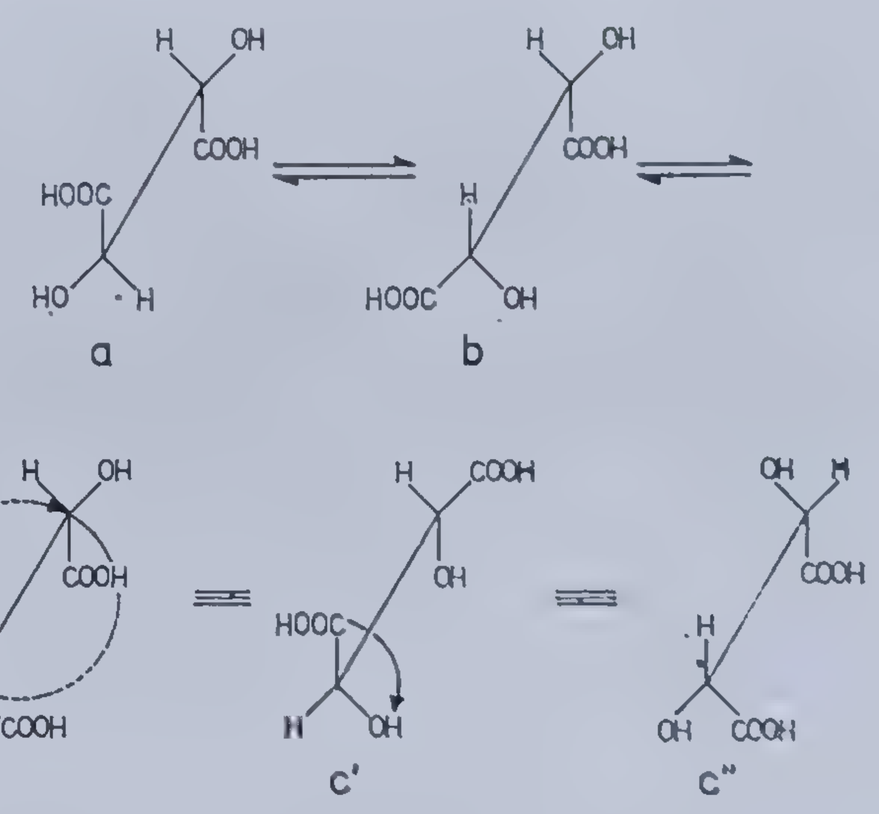
4

de c. (atomi de carbon asimetrici), nu prezintă activitate optică (sînt achirale). Pentru cazul moleculelor aciclice, cum ar fi cea a acidului mezotartric 5, care posedă doi atomi de



5

carbon asimetrici identic substituiţi, problema c. trebuie abordată luînd în considerare structurile reale ale moleculei reprezentate de cei trei conformeri intercalaţi *a*, *b*, *c* şi nu de formula de proecţie Fischer, care prin convenţie reprezintă conformerul eclipsat, incapabil de existenţă reală. Conforme-



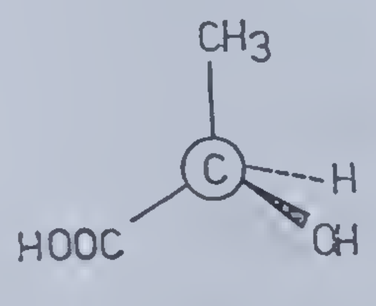
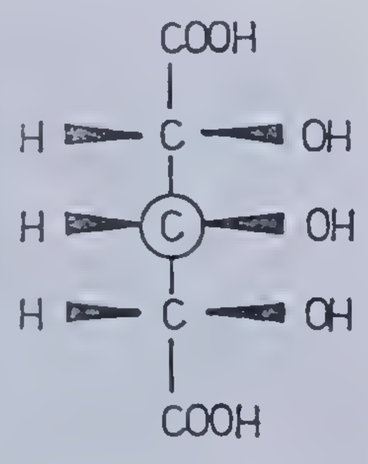
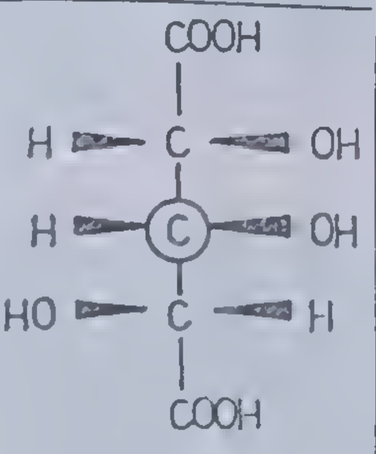
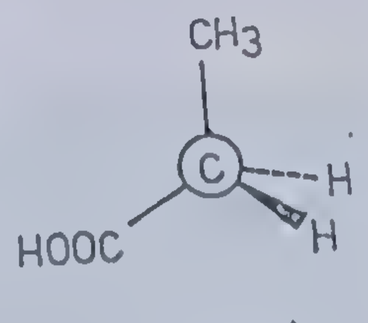
a b

c c' c''

rul *a* este achiral pentru că posedă un centru de simetrie, în timp ce conformerii *b* şi *c* sînt chirali, fiind în acelaşi timp antipozi optici (enantiomeri), aşa după cum rezultă prin compararea formulelor *b* şi *c''* (obţinută prin două rotiri consecutive ale formulei *c*). Cum însă energia necesară rotaţiei care separă cei doi antipozi este foarte joasă şi cum populaţiile celor doi conformeri (antipozi) sînt riguros egale (antipozii nu diferă din punct de vedere energetic), rezultă că inactivitatea optică a acidului mezotartric se datoreşte unei compensaţii intermoleculare a două structuri în echilibru şi nu uneia intramoleculare, cum s-ar putea stabili dacă s-ar lua în considerare formula de proecţie Fischer (conformaţia eclipsată), care prezintă un plan de simetrie. Ca urmare a acestei compensaţii, acidul tartric cu două centre de c. nu se pre-

zintă sub forma a 4 (2^n) izomeri optici, ci doar sub forma a trei izomeri: doi antipozi optici, acidul (+)- şi (−)- tartric şi acidul mezotartric, inactiv. C. moleculară este strins legată de geometria, respectiv simetria moleculelor; de aceea, clasificarea compuşilor chirali are la origine *elementele de c.*, care se bazează pe elementele geometrice punct, dreaptă şi plan. Aranjamentele moleculare chirale iau naştere prin dispunerea spaţială a atomilor sau grupelor de atomi în jurul acestor elemente geometrice, devenite elemente de c. Rezultă astfel c. *centrală*, c. *axială* şi c. *planară* (Cahn, Ingold şi Prelog, 1966). Un al patrulea caz, aparte, de c. este c. *elicoidală*. Dintre toate aceste tipuri de c., cea mai comună şi mai importantă este cea centrală.

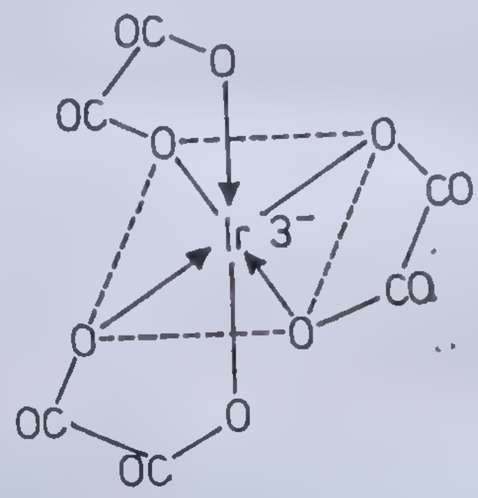
O recentă clasificare propusă de Mislow distinge centri achirotopici şi chirotopici după criteriul dacă ei rămîn, respectiv nu rămîn, invarianţi la operaţia de rotaţie-reflexie. Pe de altă parte, un atom este definit ca stereogenic dacă permutarea unei perechi de substituenţi duce la formarea unui alt stereoizomer. Atomul de carbon asimetric este şi stereogenic şi chirotopic, dar aceste două proprietăţi nu sînt neapărat legate, aşa cum arată comparaţia celor patru stereoizomeri ai acidului 2,3,4-trihidroxiglutaric (doi enantiomeri şi doi mezo-diastereomeri): cei doi enantiomeri chirali ai acestuia au carbonul cental chirotopic (reflexia unui enantiomer este celălalt enantiomer) dar nestereogenic (permutarea unei perechi de substituenţi nu modifică configuraţia). Pe de altă parte, cei doi izomeri *mezo* achirali au carbonul central achirotopic (reflexia nu modifică configuraţia) dar stereogenic (permutarea oricărei perechi de substituenţi duce la formarea altui diastereomer, adică transformă un izomer mezo în celălalt).

Atom	Chirotopic	Achirotopic
Stereogenic	 (chiral)	 (achiral)
Nestereogenic	 (chiral)	 (achiral)

C. *centrală* rezultă din aranjarea spaţială chirală a liganzilor în jurul unui punct numit *centru de* c. Acestui tip de c. îi aparţin numeroase combinaţii complexe avînd ca atom central un metal tranziţional precum şi marea majoritate a compuşilor chirali din domeniul chimiei organice. Combinaţiile complexe nu îşi originea c. lor fie însăşi c. moleculei în ansamblul ei, fie c. atomului donor, fie c. unui ligand. Din prima categorie de compuşi fac parte combinaţiile complexe cu număr de coordinaţie 6 şi cu structură octaedrică, aparţinînd formulelor generale de tipul:

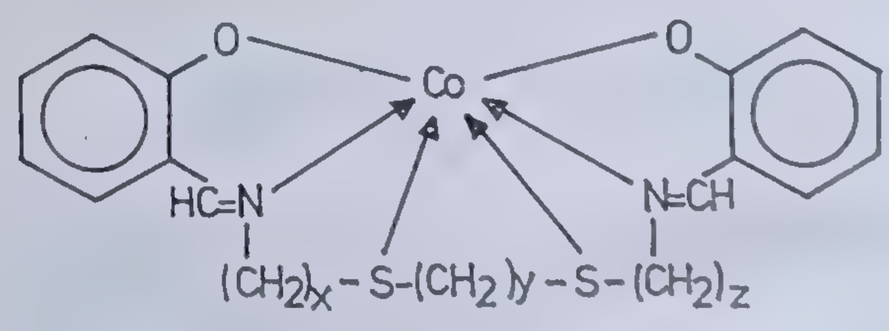
$$[M(AA)_3]\ ;\ [M(AA)_2b_2]\ ;\ [M(AA)_2ab]\ ;\ [M(AA)a_2b_2]$$

în care A reprezintă atomii donori ai unui ligand bidentat, iar a şi b liganzi monodentaţi. Pentru combinaţiile de tipul $[M(AA)_3]$ c. a fost pusă în evidenţă la compuşi în care ligandul bidentat este o diamină (etilendiamina = en) sau un ligand dianionic (acidul oxalic). Acest din urmă complex, trioxalatoiridiu, $[Ir(C_2O_4)_3]^{3-}$, (6) aparţinînd grupului punctual de simetrie D_3, a fost rezolvat în antipozi optici. Combi-



6

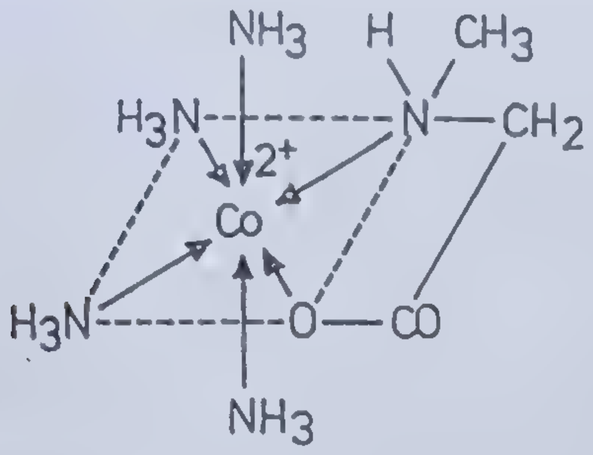
naţia *cis*-$[CoClNH_3en_2]X_2$, care aparţine tipului general $[M(AA)_2ab]$, a fost primul complex rezolvat de Werner în antipozi optici. C. centrală a fost pusă în evidenţă şi la complecşi cu doi liganzi tridentaţi de tipul $[M(ABA)_2]$, ca de exemplu ionul $[Co(dien)_2]^{3+}$ (dien = dietilentriamină) sau la complecşi cu liganzi hexadentaţi de felul **7**:



7

Dinte combinaţiile complexe de tipul [*Mabcdef*] compusul $[PtBrClNH_3NO_2py]$ (py = piridină) a putut fi izolat sub forma amestecului racemic al celor doi antipozi optici. Exemple de compuşi chelatici în care metalul central este Be, B sau Zn şi care au fost separaţi în antipozi optici îl oferă compuşii *bis*- (benzoilpiruvato) Be(II) şi *bis*-(benzoilacetonato)Be (II).

Dintre combinaţiile complexe a căror c. se datoreşte atomului donor, se poate menţiona ionul complex octaedric $[CoCl_3NH_3Cl_2COO(NH_3)_4]^{a+}$ cu structura schematizată 8,



8

rezolvat în antipozi optici. Sursa activităţii optice a acestui complex este c. atomului de azot coordinat la atomul de cobalt. Combinaţiile complexe a căror c. este cauzată de c. liganzilor, pot fi exemplificate prin cazul combinaţiei α-tri(alanino)Co(III) sau a ionului $[Co(l\text{-pn})_2CO_3]^+$ (pn = propilendiamină), rezolvat doar parţial în antipozi optici. Au fost de asemenea izolaţi şi antipozii optici ai compuşilor $[Co(l\text{-pn})_3]I_3$ şi $[Pt(l\text{-pn})_3]Cl_4$. C. centrală în cazul substanţelor organice apare la compuşi la care centrul de c. corespunde unui atom tri- sau tetracoordinat neplan, stabil din punct de vedere configuraţional (fig. 5, 6).

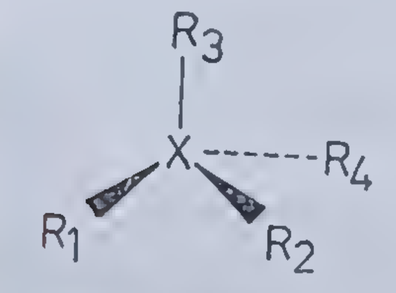


Fig. 5. Chiralitatea centrală la compuşi avînd ca centru de chiralitate atomi de C, Si, N^+ şi P^+.

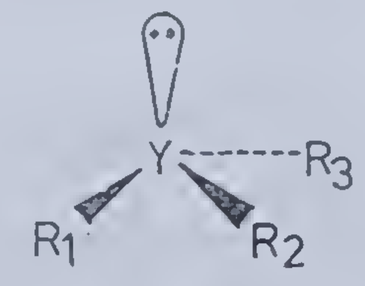


Fig. 6. Chiralitatea centrală la compuşi avînd ca centru de chiralitate atomi de N, P, As şi S^+.

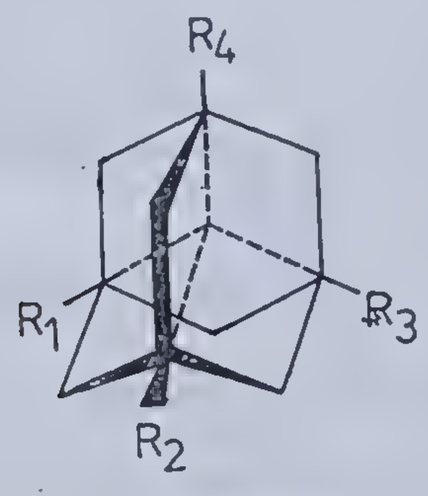
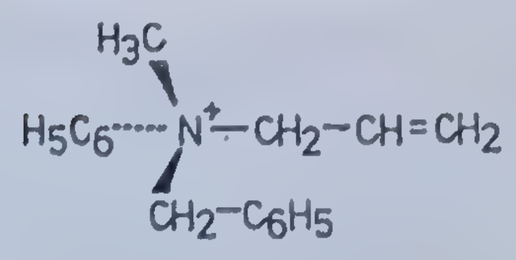
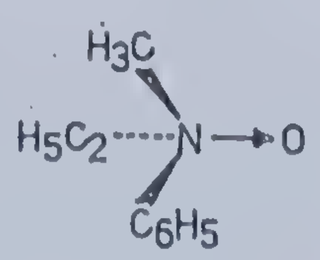


Fig. 7. Molecula adamantanului tetrasubstituit cu centru de c. neocupat de nici un atom.

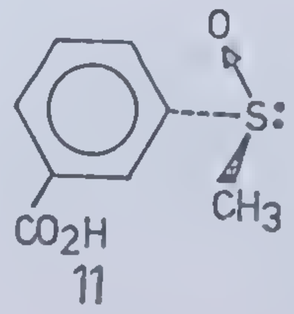
Centrul de c. poate să nu coincidă întotdeauna cu un atom al moleculei. Pentru derivaţii divers tetrasubstituiţi ai adamantanului, de exemplu, deşi centrul de c. coincide cu centrul moleculei acesta nu este ocupat de nici un atom (fig. 7). Pe lîngă nenumăratele cazuri de compuşi cu c. centrală cu atom de carbon asimetric, sînt cunoscute multe substanţe la care centrul de chiralitate este un heteroatom. Este cazul unor săruri de amoniu 9 şi aminoxizi 10, a unor compuşi cu sulf, ca sulfoxizi 11, sulfinaţi 12, cationi de sulfoniu 13 sau a unor compuşi cu fosfor: fosfine 14, fosfinoxizi 15, fosfinaţi 16 şi cationi de fosfoniu 17;



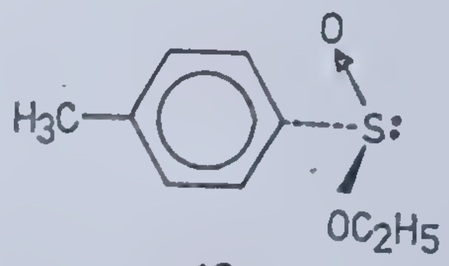
9



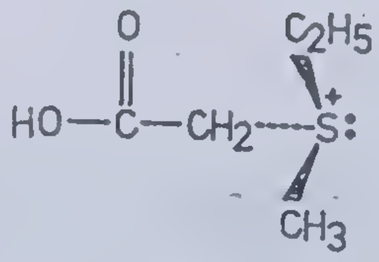
10



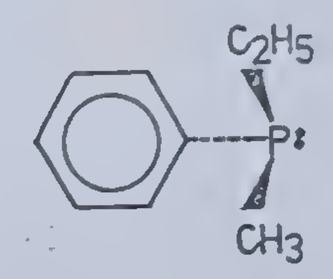
11



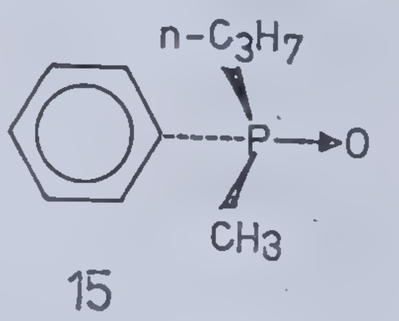
12



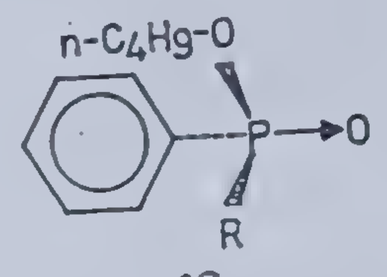
13



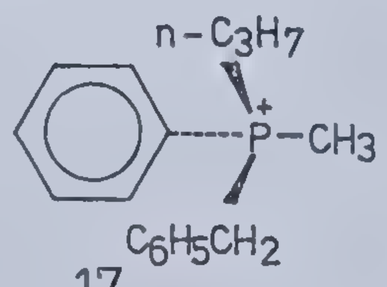
14



15



16



17

C. *axială* la compuşii organici rezultă prin aranjamentul spaţial chiral al liganzilor în raport cu o axă imaginară a moleculei, numită *axă de* c. C. în jurul unei axe presupune mai puţine diferenţe între liganzi decît c. centrală. În funcţie de natura liganzilor de la capetele axei de c. pot apărea următoarele structuri chirale: $R_1R_3{-}R_1R_2$ (simetrie C_2), $R_1R_2{-}R_1R_3$ (simetria C_1) şi $R_1R_2{-}R_3R_4$ (simetrie C_1). Condiţia minimală a apariţiei c. este diferenţierea celor doi liganzi de la ambele capete ale axei spre a putea exista cei doi antipozi a şi b din fig. 8. În cazul în care la unul dintre

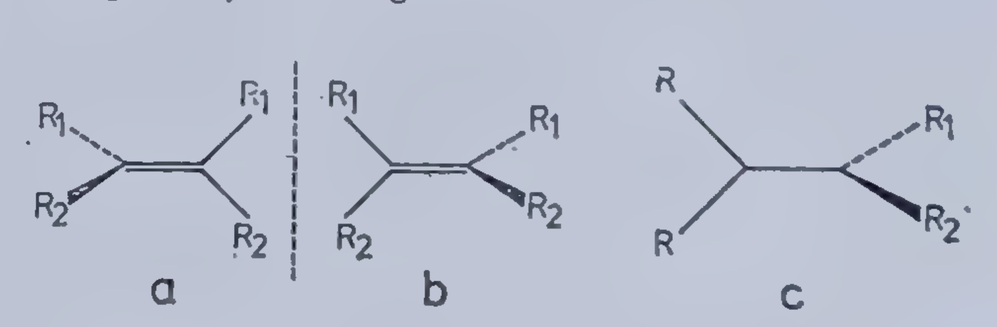
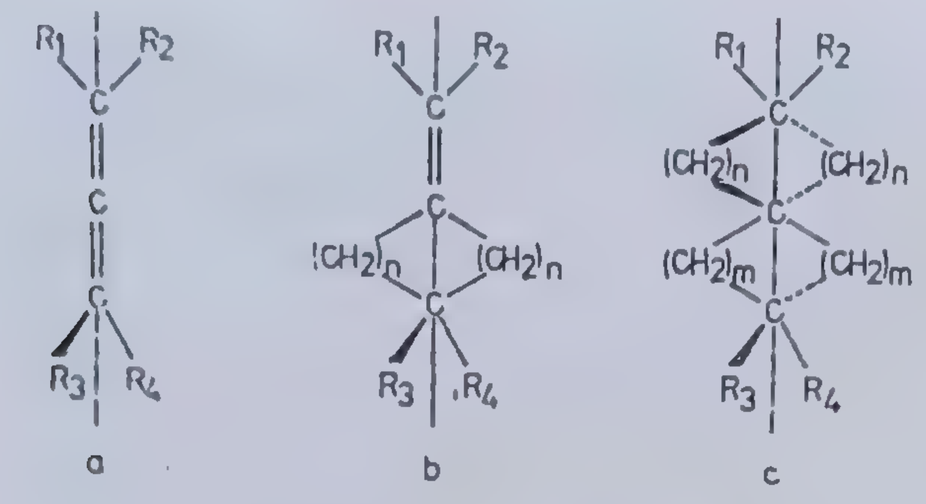


Fig. 8. Diferenţierea liganzilor de la ambele capete ale axei moleculei, condiţie a apariţiei chiralităţii axiale.

cele două capete doi substituenţi sînt identici (fig. 8,c), molecula posedă un plan de simetrie (care include liganzii R_1 şi R_2 şi bisectează unghiul format de legătura R—C—R), pierzîndu-şi astfel c. Elementul structural cu care se realizează în mod practic acest aranjament chiral, determină clasa chimică a compuşilor care pot prezenta c. axială. Figura 9 prezintă cele cinci clase de compuşi la care s-a pus în evidenţă chiralitatea axială: *alene* (a), *alchilidenciclo-alcani* (b), *spirani* (c), *bifenili* 2,2′, 6,6′ substituiţi (d), *derivaţi ai adamantanului* (e). În clasa alenelor intră şi cumulenele cu formula generală $R_1R_2C(=C)_n R_3R_4$, *cu n par*, care (spre deosebire de cumulenele cu *n* impar) realizează aranjamentul liganzilor în plane perpendiculare, condiţie necesară apariţiei



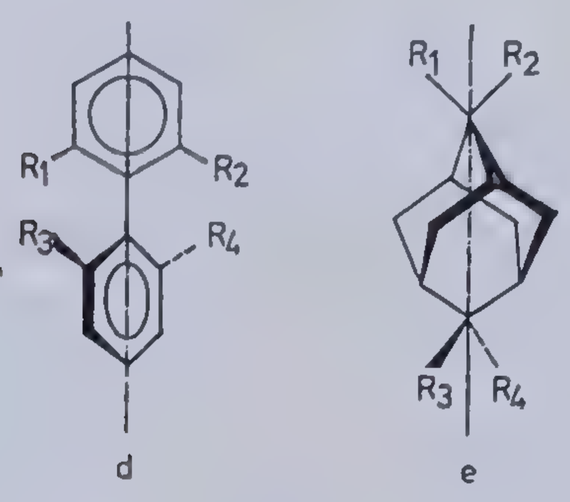
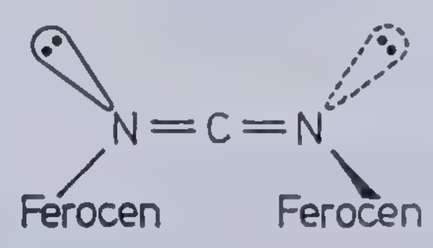


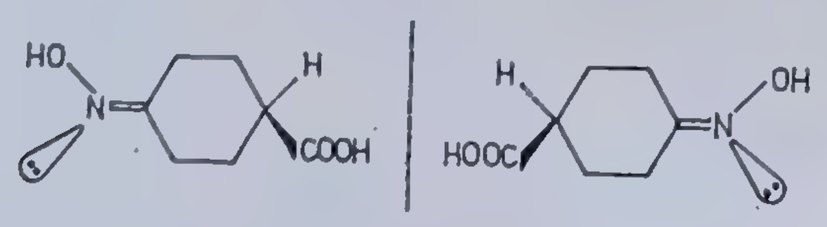
Fig. 9. Clase de compuşi organici care prezintă chiralitate axială : alene (a), alchilidencicloalcani (b), spirani (c), bifenili (d) şi derivaţi ai adamantanului (e).

c. axiale. Analogi cu azot ai alenelor sînt carbodiimidele, dintre care cea conţinînd nuclee de ferocen **18** a fost recent



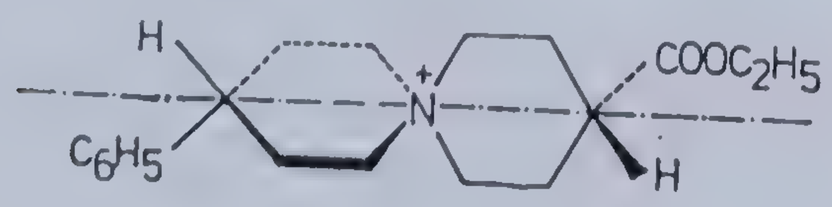
18

separată în antipozi optici. Înrudiţi cu clasa generală a alchilidencicloalcanilor sînt şi compuşii la care legătura C=C a fost înlocuită cu C=N (iminocicloalcani), ca în cazul acidului 4-(*N*-hidroximino) ciclohexancarboxilic **19**. În cazul spirani-



19

lor, în centrul moleculei poate exista şi un atom diferit de carbon, cum ar fi unul de azot, ca de exemplu în molecula **20**, reprezentînd cationul (S)-4-etiloxicarbonil-4'-fenil-spiro-bis-piperidiniu.



20

C. *planară* este tipul de c. care implică o diferenţiere în raport cu un plan numit *plan de* c. Acesta este reprezentat de un element structural plan al moleculei, cum ar fi nucleul benzenic sau legătura dublă.

Compuşii ansa (*ansa* = mîner) rezultă prin ataşarea unei punţi polimetilenice la un nucleu benzenic substituit adecvat. Legarea punţii de o parte (*a*) sau de cealaltă (*b*) a planului nucleului benzenic duce la existenţa a două molecule enantiomere (fig. 10), de simetrie C_1.

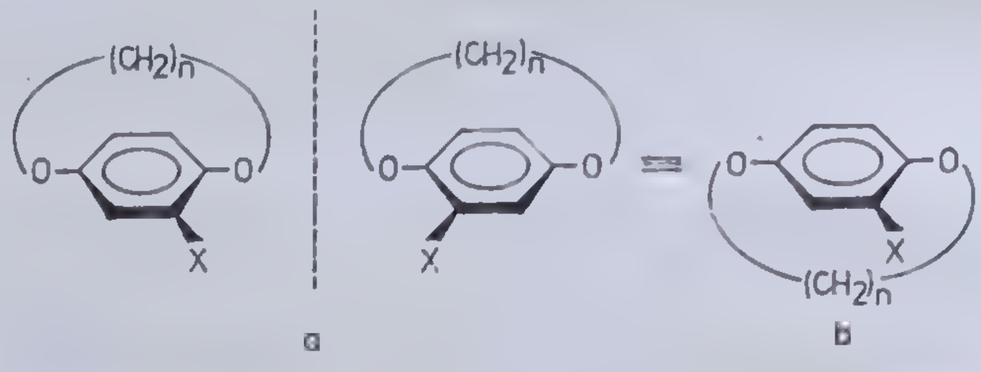


Fig. 10. Chiralitatea planară a compuşilor de tip ansa.

Paraciclofanii reprezentaţi de substanţe de tipul celor din figura 11*a*, *b*, *c* constituie alte exemple de c. planară. *Trans*-cicloolefinele (figura 12*a*), dintre care *trans*-cicloocten a (figura 12, *b*) a fost prima *trans*-cicloolefină sintetizată (şi

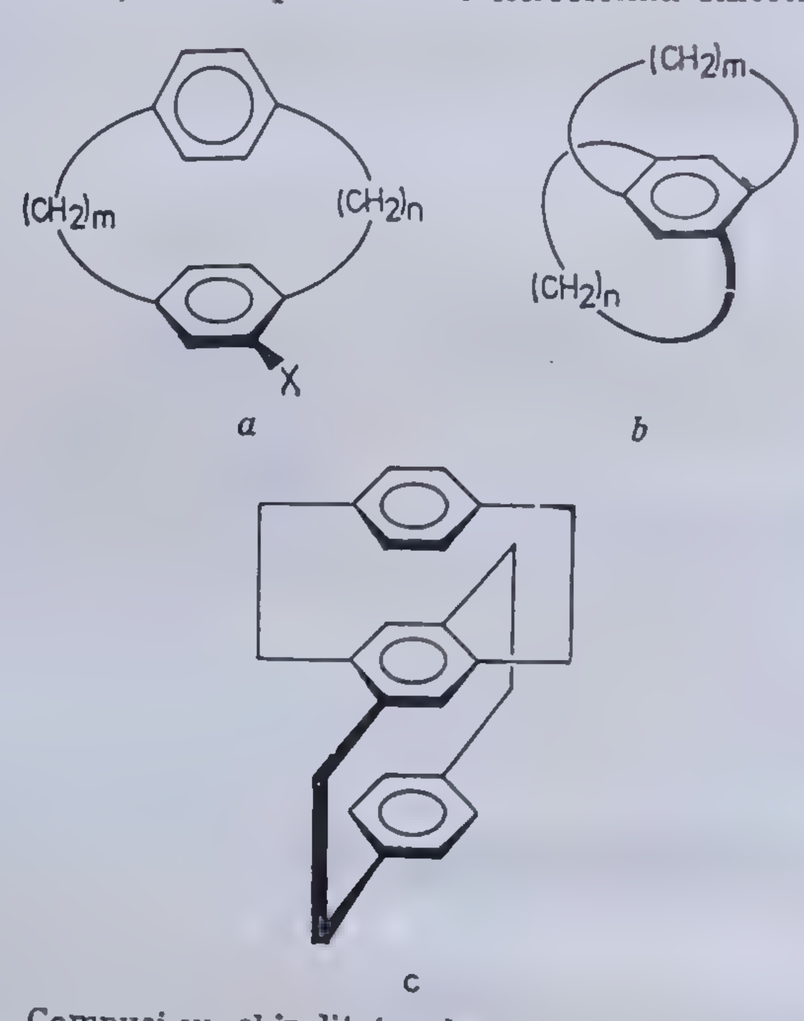


Fig. 11. Compuşi cu chiralitate planară din clasa paraciclofanilor.

primul compus din această clasă la care s-au putut separa cei doi enantiomeri), au în moleculă o legătură dublă ca plan de c. Betweenanii (fig. 12, *c*) sînt compuşi similari ai paraciclofanilor, care constituie exemple de compuşi cu c. planară, relativ recent sintetizaţi (1977).

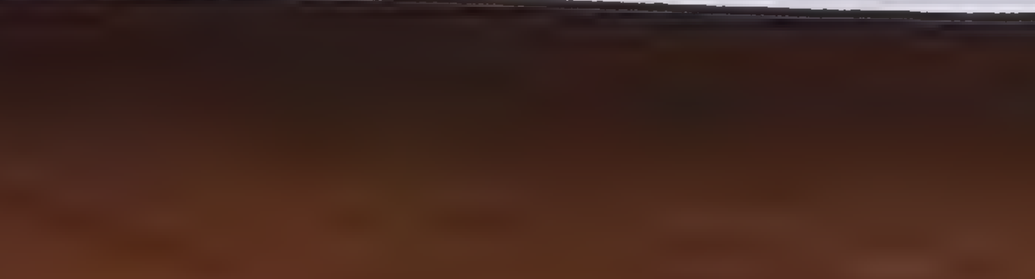


Fig. 12. Compuşi cu chiralitate planară din clasa *trans*-cicloolefinelor.

La toate categoriile de compuşi cu c. planară amintite, existenţa c. (care apare ca rezultat al împiedicării liberei rotaţii), respectiv posibilitatea de a se putea realiza separare, în antipozi optici, depinde de particularităţile structurale ale compusului, în mod concret de lungimea punţii polimetilenice (de valoarea lui *n*), care permite sau nu rotirea elementului

de c. planară. În funcție de acest factor, care poate duce sau nu la racemizare, compușii posedă antipozi optici mai mult sau mai puțin stabili. Sînt cunoscute și cazuri de c. planară determinată de împiedicarea liberei rotații ca urmare a volumului mare al substituenților și în compuși de tipul cationului de triarilmetil (fig. 13, *a*). Hibridizarea sp^2 determină coplanaritatea punctelor de legătură ale atomului central cu

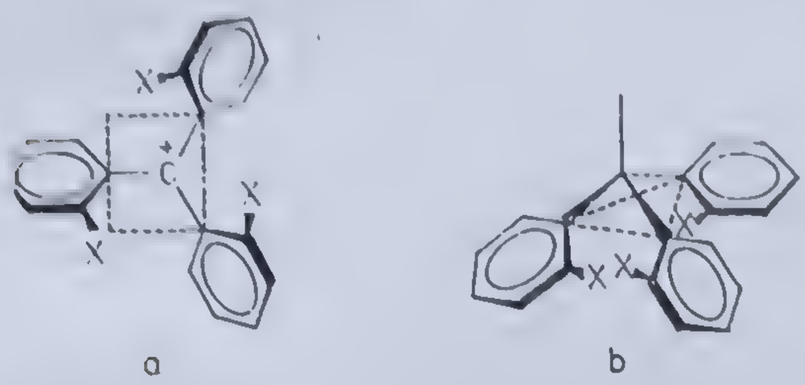
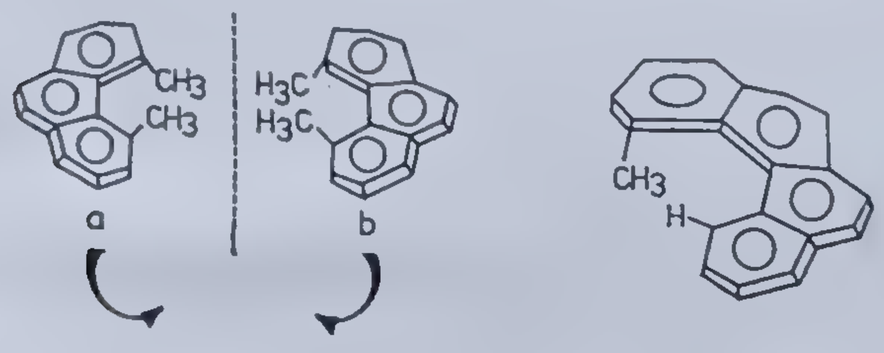


Fig. 13. Chiralitatea planară la compuși de tipul cationului de triaril-metil (*a*) sau la derivați ai triarilmetanului (*b*).

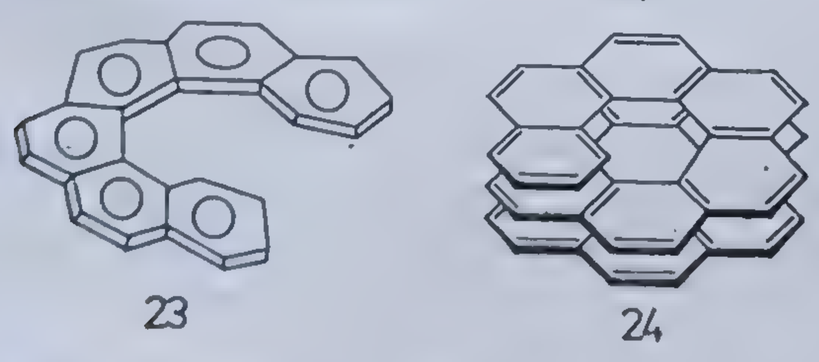
atomii de carbon arilici, puncte care constituie planul de c. față de care nucleele arilice sînt dispuse necoplanar. Aceeași situație apare și în cazul derivaților triarilmetanului (fig. 13,*b*), în care planul de c. (virtual) îl constituie cei trei atomi de carbon C_1 ai nucleelor arilice care se leagă de atomul central al metanului.

C. *elicoidală* constituie un tip aparte de c., care se datorește formei elicoidale (elicității) întregului schelet molecular. Modelul macroscopic al acestui tip de c. îl constituie elicea, care este inerent chirală, cea de dreapta nefiind superpozabilă cu elicea de stînga de aceeași dimensiune și cu același pas. Exemple de c. elicoidală devenite clasice sînt cele ale moleculei 4,5-dimetilfenantrenului **21**, în care grupările metil interferînd sînt obligate să adopte în spațiu poziții care ies de o parte și de alta a planului general al moleculei. În cazul moleculei 3,4-benzofenantrenului **22**, distanța dintre nuclee



21 22

este atît de mică încît este suficientă prezența unei singure grupări metil în poziția 5, pentru ca molecula să nu mai fie coplanară. În cazul [6]-helicenului **23** (compus caracterizat prin puterea sa rotatorie excepțional de mare, $[\alpha]_D$ $-3640°$) sau al [13]-helicenului **24**, însăși sistemul ciclic



23 24

este necoplanar, conferind c. ansamblului molecular. Tipului de c. elicoidală îi aparține și o categorie de compuși organici de o deosebită însemnătate biologică : macromoleculele proteinelor. Modelul elicoidal spiralat, al cărui prototip (propus de Pauling și Corey) este așa numita elice (*α-helix*), rezultă prin spiralarea catenei polipeptidice în jurul unui cilindru imaginar (*fig.* 14). În funcție de orientarea sa, elicea poate să apară sub două forme : una care are sensul unui șurub cu pasul spre dreapta, numită elice α dreaptă (fig. 14,*a*) și cealaltă care are pasul spre stînga și este deci o elice α stîngă (fig. 14, b). Structura elicoidală joacă un rol esențial și în arhitectura moleculară a mioglobinei, elucidată de Kendrew. Globina mioglobinei este formată dintr-un lanț polipeptidic unic, alcătuit din 153 aminoacizi, dintre care aproximativ 70% sînt implicați în formarea unei elice α de dreapta.

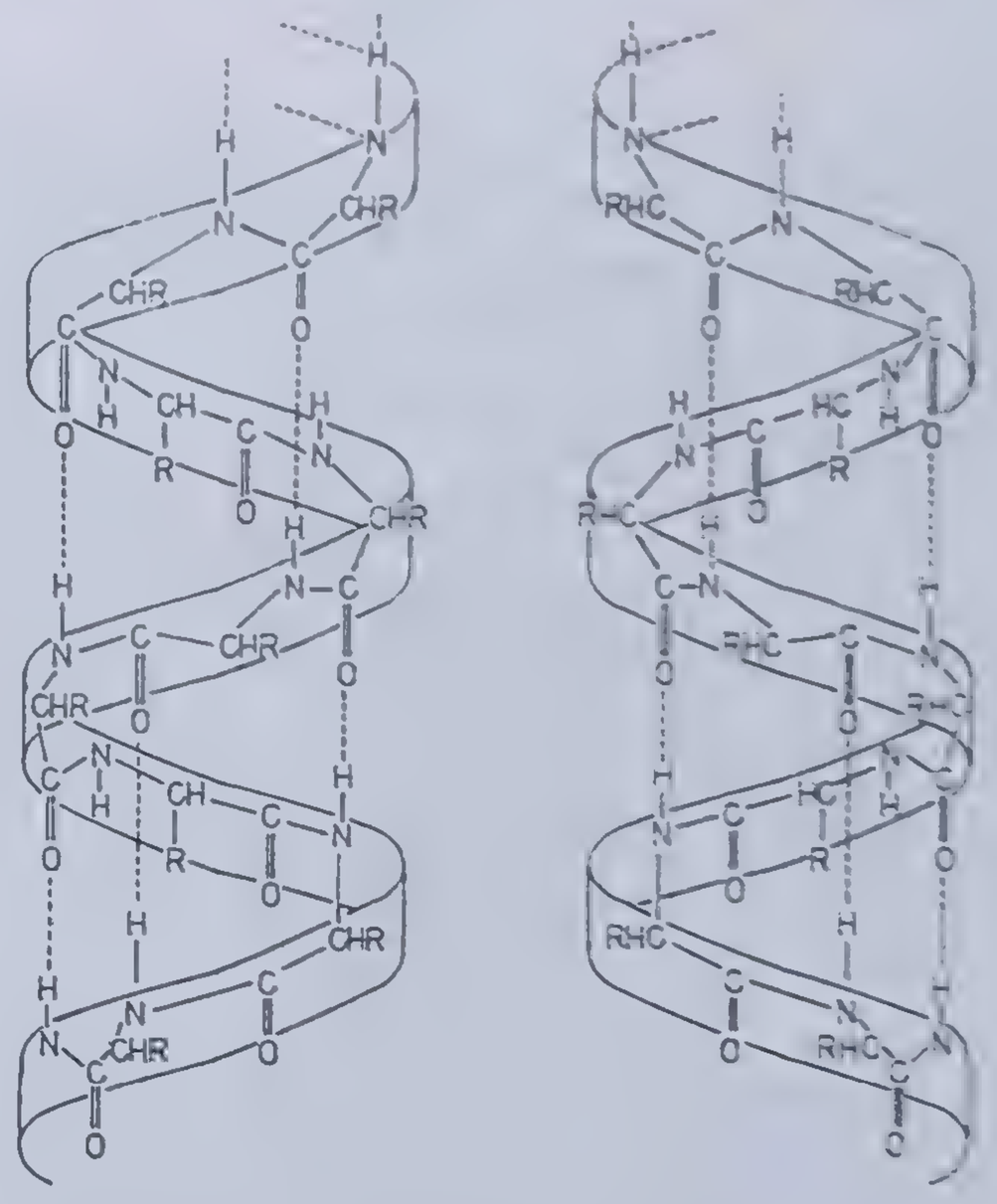
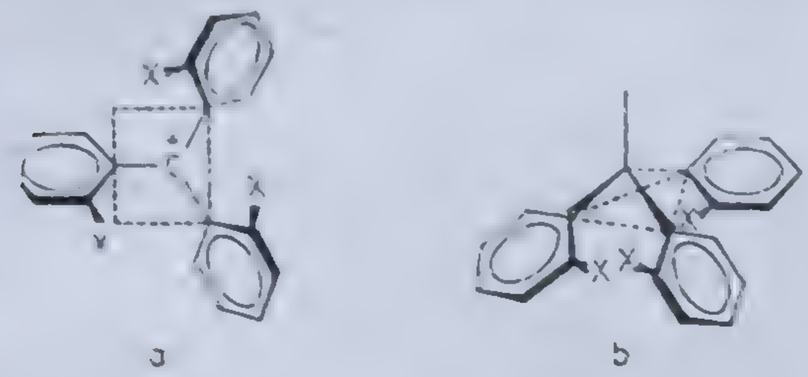


Fig. 14. Chiralitatea elicoidală la o catenă polipeptidică.

Organizarea structurii acizilor desoxiribonucleici (ADN) se bazează pe modelul dublei elici propus de Watson și Crik, care presupune organizarea tridimensională a moleculei, în așa fel încît două catene polinucleotidice sînt răsucite sub forma unei scări în spirală (fig. 15), la care cele două părți laterale ar fi reprezentate de legăturile fosfodiesterice, iar treptele scării de legăturile de hidrogen care se formează întotdeauna între aceleași perechi de baze azotate complementare : adenina (A) cu timina (T) și guanina (G) cu citozina (C). Structura chirală de dublă elice aduce o activitate optică a ADN, care este mai mare decît contribuția centrelor de c. ale desoxiribozei. Diferența se datorește c. elicoidale a arhitecturii moleculare. Măsurarea activității optice a unui ADN în diverse condiții constituie o extrem de utilă posibilitate de apreciere a gradului de menținere a structurii sale nealterate de dublă elice, în condițiile date. Dintre cele patru tipuri de c. (centrală, axială, planară și elicoidală), cea centrală se datorește unui centru chiral (atomul de carbon asimetric, în majoritatea cazurilor), în timp ce celelalte reprezintă cazuri de c. *fără atomi asimetrici*. În cazul c. axiale, planare și elicoidale poate fi vorba fie de c. *configurațională*, datorită particularităților elementelor structurale răspunzătoare pentru c. moleculară, fie de c. *conformațională*, la bifenili, compuși ansa, paraciclofani. Aceștia din urmă reprezintă o situație particulară în care trecerea de la o configurație la alta se realizează prin torsionarea legăturilor simple C—C. Este vorba așadar de un caz tipic de estompare a diferenței dintre noțiunile de configurație și conformație.

de c. planară. În funcție de acest factor, care poate duce sau nu la racemizare, compușii posedă antipozi optici mai mult sau mai puțin stabili. Sînt cunoscute și cazuri de c. planară determinată de împiedicarea liberei rotații ca urmare a volumului mare al substituenților și în compuși de tipul cationului de triarilmetil (fig. 13, *a*). Hibridizarea sp^2 determină coplanaritatea punctelor de legătură ale atomului central cu

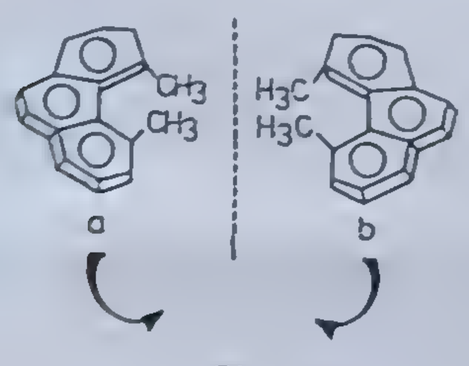


a b

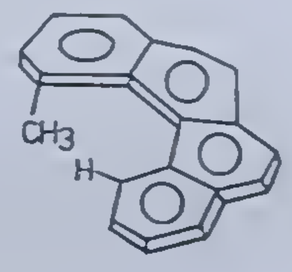
Fig. 13. Chiralitatea planară la compuși de tipul cationului de triaril-metil (*a*) sau la derivați ai triarilmetanului (*b*).

atomii de carbon arilici, puncte care constituie planul de c. față de care nucleele arilice sînt dispuse necoplanar. Aceeași situație apare și în cazul derivaților triarilmetanului (fig. 13,*b*), în care planul de c. (virtual) îl constituie cei trei atomi de carbon C_1 ai nucleelor arilice care se leagă de atomul central al metanului.

C. *elicoidală* constituie un tip aparte de c., care se datorește formei elicoidale (elicității) întregului schelet molecular. Modelul macroscopic al acestui tip de c. îl constituie elicea, care este inerent chirală, cea de dreapta nefiind superpozabilă cu elicea de stînga de aceeași dimensiune și cu același pas. Exemple de c. elicoidală devenite clasice sînt cele ale moleculei 4,5-dimetilfenantrenului **21**, în care grupările metil interferînd sînt obligate să adopte în spațiu poziții care ies de o parte și de alta a planului general al moleculei. În cazul moleculei 3,4-benzofenantrenului **22**, distanța dintre nuclee

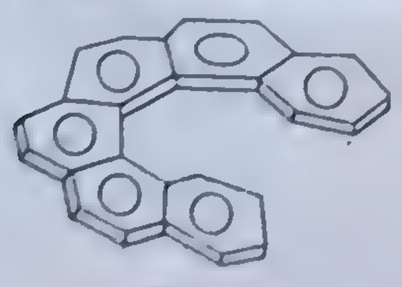


21

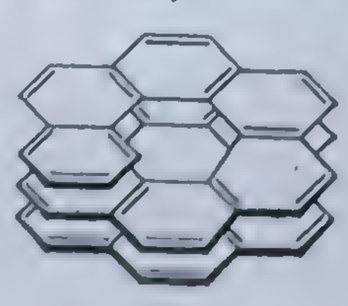


22

este atît de mică încît este suficientă prezența unei singure grupări metil în poziția 5, pentru ca molecula să nu mai fie coplanară. În cazul [6]-helicenului **23** (compus caracterizat prin puterea sa rotatorie excepțional de mare, $[\alpha]_D$ — 3640°) sau al [13]-helicenului **24**, însăși sistemul ciclic

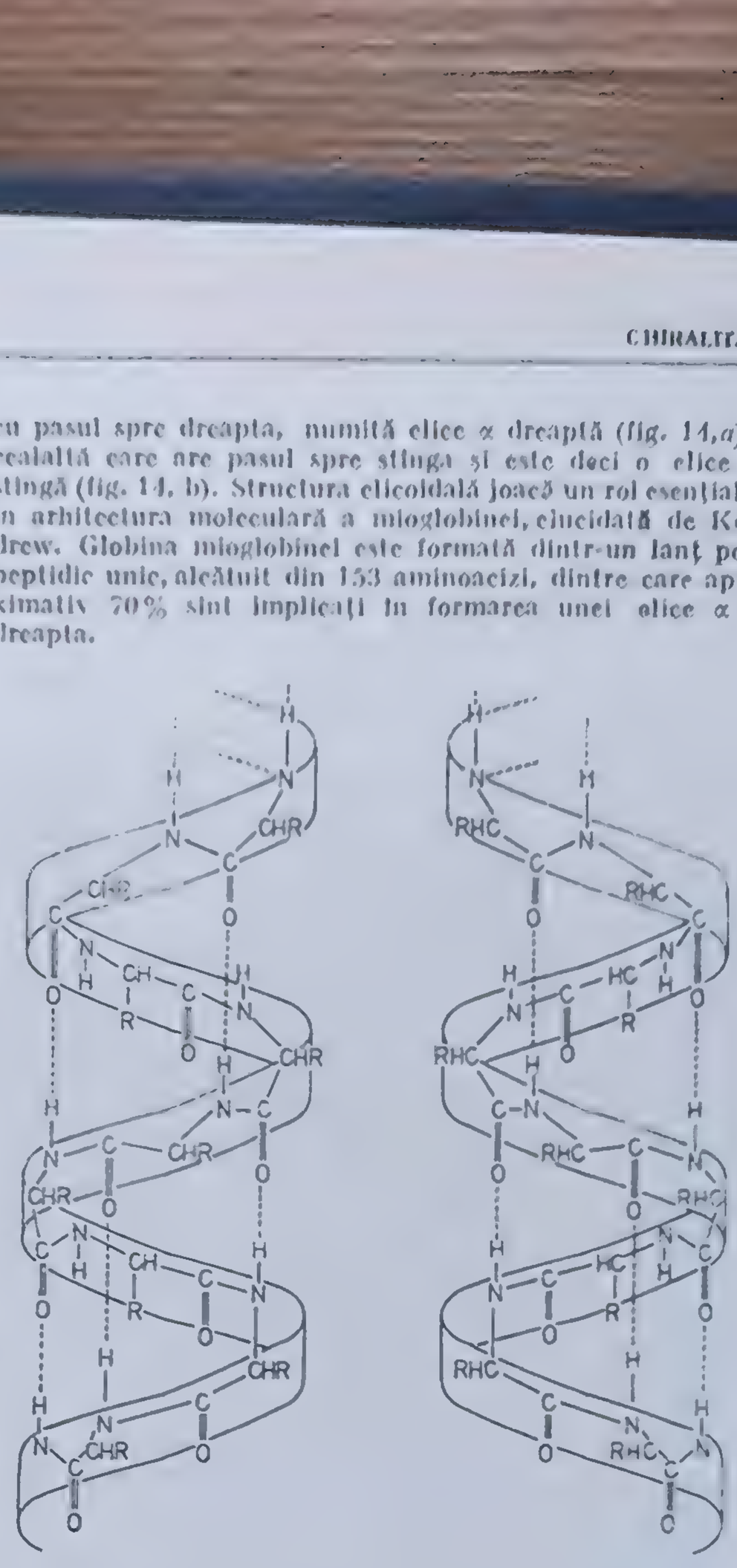


23



24

este necoplanar, conferind c. ansamblului molecular. Tipului de c. elicoidală îi aparține și o categorie de compuși organici de o deosebită însemnătate biologică : macromoleculele proteinelor. Modelul elicoidal spiralat, al cărui prototip (propus de Pauling și Corey) este așa numita elice (*α-helix*), rezultă prin spiralarea catenei polipeptidice în jurul unui cilindru imaginar (fig. 14). În funcție de orientarea sa, elicea poate să apară sub două forme : una care are sensul unui șurub cu pasul spre dreapta, numită elice α dreaptă (fig. 14,*a*) și cealaltă care are pasul spre stînga și este deci o elice α stîngă (fig. 14, b). Structura elicoidală joacă un rol esențial și în arhitectura moleculară a mioglobinei, elucidată de Kendrew. Globina mioglobinei este formată dintr-un lanț polipeptidic unic, alcătuit din 153 aminoacizi, dintre care aproximativ 70% sînt implicați în formarea unei elice α de dreapta.



a b

Fig. 14. Chiralitatea elicoidală la o catenă polipeptidică.

Organizarea structurii acizilor desoxiribonucleici (ADN) se bazează pe modelul dublei elici propus de Watson și Crik, care presupune organizarea tridimensională a moleculei, în așa fel încît două catene polinucleotidice sînt răsucite sub forma unei scări în spirală (fig. 15), la care cele două părți laterale ar fi reprezentate de legăturile fosfodiesterice, iar treptele scării de legăturile de hidrogen care se formează întotdeauna între aceleași perechi de baze azotate complementare : adenina (A) cu timina (T) și guanina (G) cu citozina (C). Structura chirală de dublă elice aduce o activitate optică a ADN, care este mai mare decît contribuția centrelor de c. ale desoxiribozei. Diferența se datorește c. elicoidale a arhitecturii moleculare. Măsurarea activității optice a unui ADN în diverse condiții constituie o extrem de utilă posibilitate de apreciere a gradului de menținere a structurii sale nealterate de dublă elice, în condițiile date. Dintre cele patru tipuri de c. (centrală, axială, planară și elicoidală), cea centrală se datorește unui centru chiral (atomul de carbon asimetric, în majoritatea cazurilor), în timp ce celelalte reprezintă cazuri de c. *fără atomi asimetrici*. În cazul c. axiale, planare și elicoidale poate fi vorba fie de c. *configurațională*, datorită particularităților elementelor structurale răspunzătoare pentru c. moleculară, fie de c. *conformațională*, la bifenili, compuși ansa, paraciclofani. Aceștia din urmă reprezintă o situație particulară în care trecerea de la o configurație la alta se realizează prin torsionarea legăturilor simple C—C. Este vorba așadar de un caz tipic de estompare a diferenței dintre noțiunile de configurație și conformație.

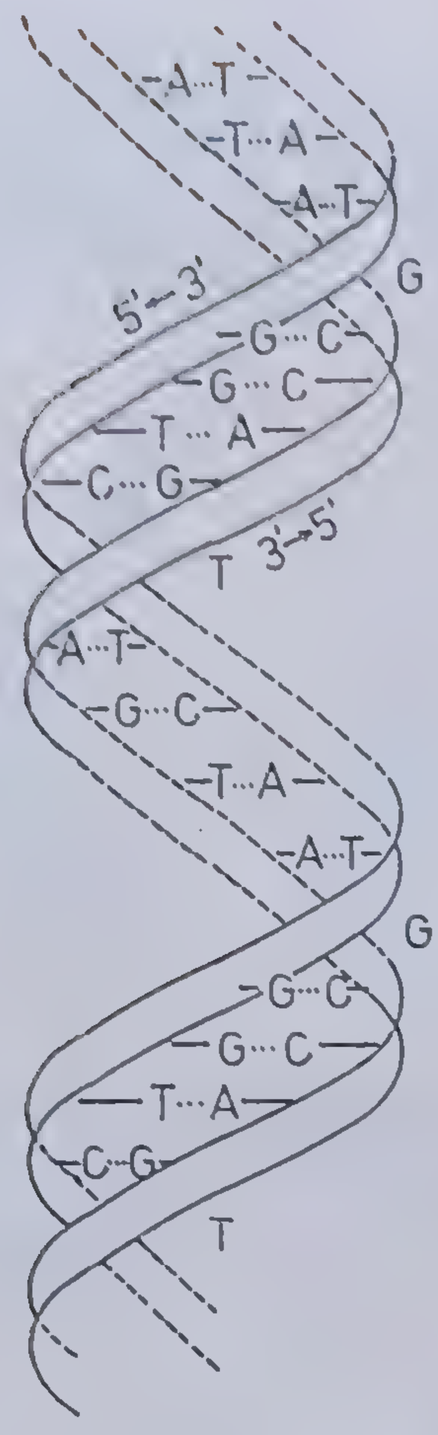


Fig. 15. Chiralitate elicoidală la modelul dublei elici al structurii acizilor desoxiribonucleici.

C. moleculară este corelată și cu fenomenul de rezonanță magnetică nucleară (RMN), putînd fi pusă în evidență cu ajutorul spectrelor RMN. Neidentitatea ambianței protonilor H_a și H_b din molecula 25, în oricare din conformațiile a, b

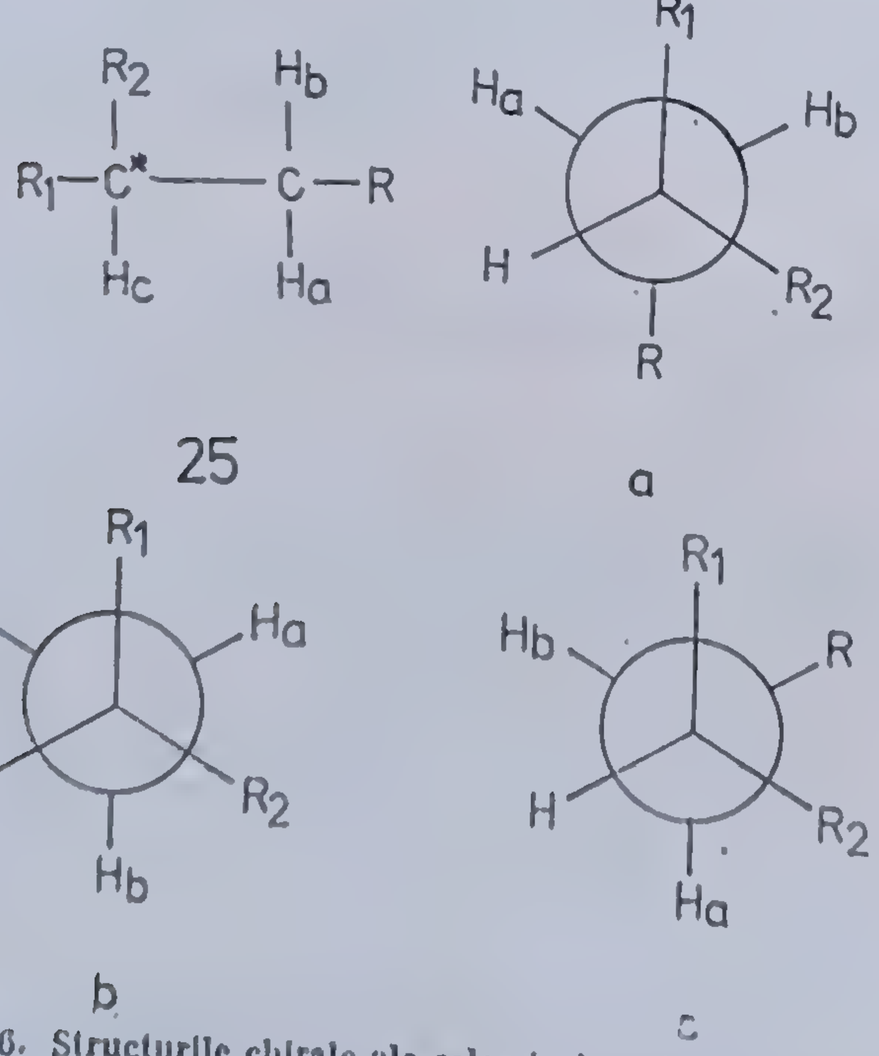
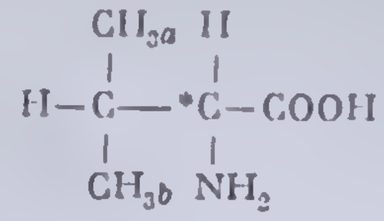


Fig. 16. Structurile chirale ale celor trei conformeri ai compusului 25.

și c din figura 16, face ca protonii H_a și H_b, necchivalenți, să prezinte semnale RMN diferite (sînt protoni diastereotopici) și să provoace despicarea semnalului protonului H_c într-un cvartet (dublet al unui dublet). Acest tip de necchivalență este des întîlnit la compușii organici cu centre de c, dar diferența deplasărilor chimice ale celor doi protoni diastereotopici variază foarte mult, fiind cu atît mai mare cu cît există preferințe conformaționale mai mari și cu cît crește anizotropia magnetică a grupărilor prezente. În spectrul valinei 26, de exemplu, cele două grupări metil legate de



26

atomul de carbon vecin cu centrul de c. dau naștere la două dublete, în loc de unul, situate la $\delta = 0{,}83$ ppm și 0,90 ppm. Una dintre cele mai importante realizări în studiul influenței c. asupra spectrelor RMN o constituie posibilitatea utilizării solvenților chirali, care formînd cu antipozii optici diastereoizomeri de solvatare, oferă posibilitatea diferențierii RMN, chiar și a protonului de la centrul chiral din moleculele celor doi antipozi optici. C. moleculară joacă un rol însemnat și în cazul compușilor organici biologic activi. Enzimele, de ex., prin excelență specii chirale, diferențiază net antipozii optici în reacțiile la care participă. În prezența unor enzime pot să aibă loc reacții enzimatice total stereoselective, ajungîndu-se, ca urmare a unei sinteze asimetrice totale, la un singur antipod optic din cei doi care ar putea rezulta din reacția respectivă. Cu mare probabilitate, receptorii olfactivi și gustativi conțin elemente chirale, fapt care permite, în anumite cazuri, diferențierea antipozilor optici după miros sau gust. Astfel, de exemplu, mirosul celor doi antipozi optici ai carvonei este net diferit, iar D-asparagina se diferențiază de L-asparagină prin gustul său dulce (L-asparagina este fără gust). Foarte multe medicamente prezentînd c. moleculară sînt active numai sub forma unuia din cei doi antipozi optici. Printre multe alte cazuri se poate cita (—)-metadona (4,4-difenil-6-(*N*,*N*-dimetilamino)-3-heptanona), care este un analgezic puternic, în timp ce antipodul (+) este practic inactiv. Cloramfenicolul, izomerul (—)-D-treo al 1-*p*-nitrofenil-2-dicloracetamido-1,3-propandiolului, este un puternic antibiotic, pe cînd antipodul său optic este inactiv. V. *Activitatea optică*; *Asimetrie*; *Atropizomerie*; *Configurație*; *Conformație*; *Enantiomerie*; *Diastereoizomerie*; *Stereochimie*.

Bibl.: Bähr, W., Theobald, H., *Organische Stereochemie; Begriffe und Definitionen*, Springer Verlag, Berlin, 1973, Brezeanu, Maria, Spacu, P., *Chimia combinațiilor complexe*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974; Badea, F., Kerek, F., *Stereochimie*, Ed. Științifică, București, 1974; Döpke, W., *Stereochemie organischer Verbindungen*, Akademie Verlag, Berlin, 1975; Testa, B., *Principles of organic stereochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 1979; Kagan, H., *Organic stereochemistry*, Edward Arnold Ltd., London, 1979; Nogradi, M., *Stereochemistry: Basic concepts and applications*, Pergamon Press, 1981; Mager, S., Horn, M., *Stereochimia compușilor organici*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984.

CHIT, produs sub formă de pastă care se folosește la îmbinarea unor obiecte sau materiale, la umplerea unor găuri sau crăpături, la etanșarea unor rosturi sau la uniformizarea suprafețelor în vederea vopsirii. Compoziția sa diferă după materialul pe care se aplică și după scopul în care este folosit. C. *de geam* se prepară din ulei de in, uleiuri vegetale sau reziduuri

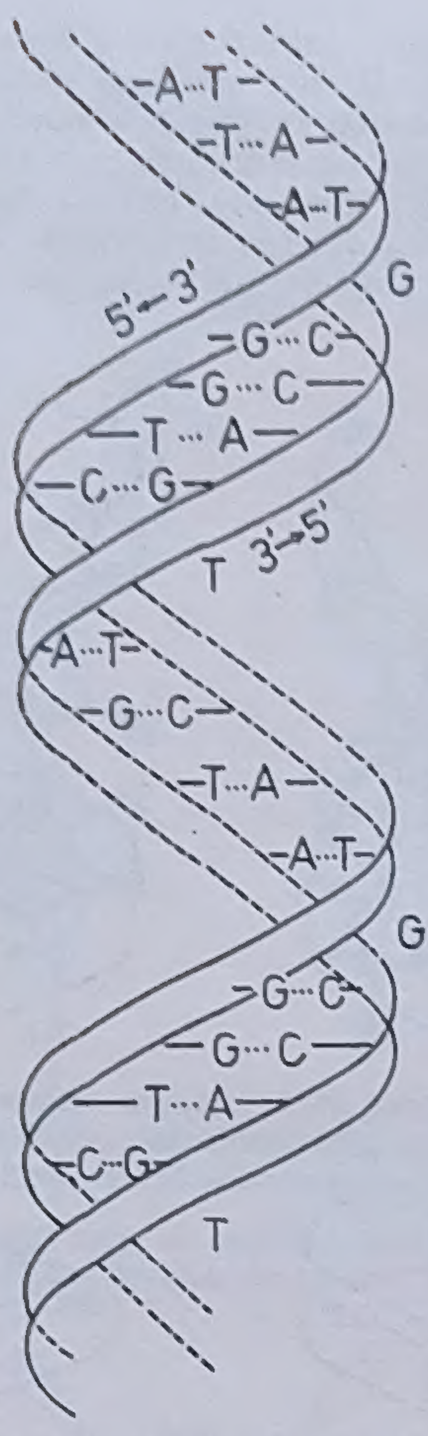
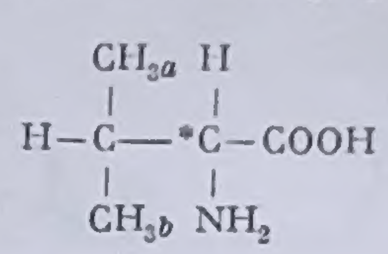


Fig. 15. Chiralitate elicoidală la modelul dublei elici al structurii acizilor desoxiribonucleici.

C. moleculară este corelată și cu fenomenul de rezonanță magnetică nucleară (RMN), putînd fi pusă în evidență cu ajutorul spectrelor RMN. Neidentitatea ambianței protonilor H_a și H_b din molecula **25**, în oricare din conformațiile a, b și c din figura 16, face ca protonii H_a și H_b, neechivalenți, să prezinte semnale RMN diferite (sînt protoni diastereotopici) și să provoace despicarea semnalului protonului H_c într-un cvartet (dublet al unui dublet). Acest tip de neechivalență este des întîlnit la compușii organici cu centre de c, dar diferența deplasărilor chimice ale celor doi protoni diastereotopici variază foarte mult, fiind cu atît mai mare cu cît există preferințe conformaționale mai mari și cu cît crește anizotropia magnetică a grupărilor prezente. În spectrul valinei **26**, de exemplu, cele două grupări metil legate de



26

atomul de carbon vecin cu centrul de c. dau naștere la două dublete, în loc de unul, situate la $\delta = 0{,}83$ ppm și 0,90 ppm. Una dintre cele mai importante realizări în studiul influenței c. asupra spectrelor RMN o constituie posibilitatea utilizării solvenților chirali, care formînd cu antipozii optici diastereoizomeri de solvatare, oferă posibilitatea diferențierii RMN, chiar și a protonului de la centrul chiral din moleculele celor doi antipozi optici. C. moleculară joacă un rol însemnat și în cazul compușilor organici biologic activi. Enzimele, de ex., prin excelență specii chirale, diferențiază net antipozii optici în reacțiile la care participă. În prezența unor enzime pot să aibă loc reacții enzimatice total stereoselective, ajungîndu-se, ca urmare a unei sinteze asimetrice totale, la un singur antipod optic din cei doi care ar putea rezulta din reacția respectivă. Cu mare probabilitate, receptorii olfactivi și gustativi conțin elemente chirale, fapt care permite, în anumite cazuri, diferențierea antipozilor optici după miros sau gust. Astfel, de exemplu, mirosul celor doi antipozi optici ai carvonei este net diferit, iar D-asparagina se diferențiază de L-asparagină prin gustul său dulce (L-asparagina este fără gust). Foarte multe medicamente prezentînd c. moleculară sînt active numai sub forma unuia din cei doi antipozi optici. Printre multe alte cazuri se poate cita (—)-metadona (4,4-difenil-6-(*N*,*N*-dimetilamino)-3-heptanona), care este un analgezic puternic, în timp ce antipodul (+) este practic inactiv. Cloramfenicolul, izomerul (—)-D-treo al 1-*p*-nitrofenil-2-dicloracetamido-1,3-propandiolului, este un puternic antibiotic, pe cînd antipodul său optic este inactiv. V. *Activitatea optică*; *Asimetrie*; *Atropizomerie*; *Configurație*; *Conformație*; *Enantiomerie*; *Diastereoizomerie*; *Stereochimie*.

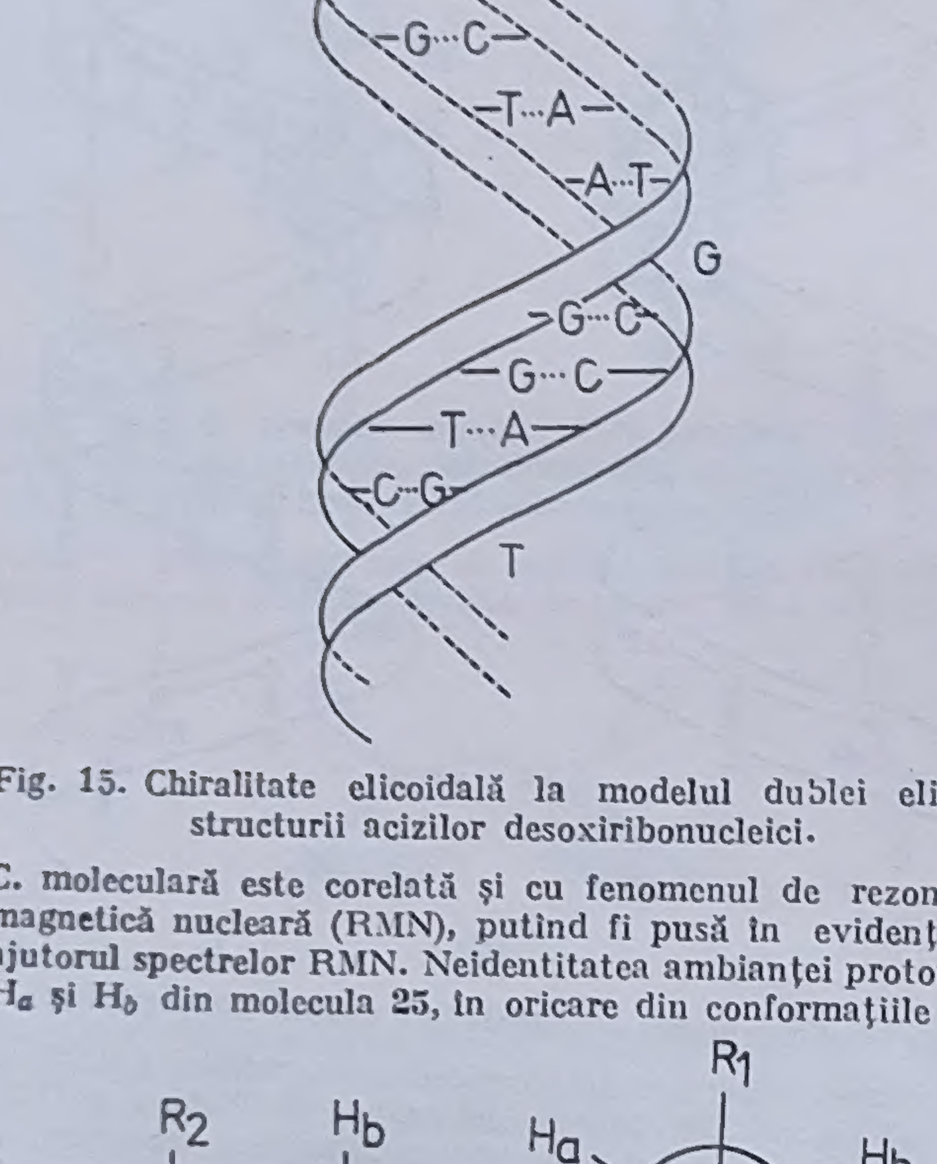


Fig. 16. Structurile chirale ale celor trei conformeri ai compusului **25**.

Bibl.: Bähr, W., Theobald, H., *Organische Stereochemie; Begriffe und Definitionen*, Springer Verlag. Berlin, 1973, Brezeanu, Maria, Spacu, P., *Chimia combinațiilor complexe*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974; Badea, F., Kerek, F., *Stereochimie*, Ed. Științifică, București, 1974; Döpke, W., *Stereochemie organischer Verbindungen*, Akademie Verlag, Berlin, 1975; Testa, B., *Principles of organic stereochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 1979; Kagan, H., *Organic stereochemistry*, Edward Arnold Ltd., London, 1979; Nogradi, M., *Stereochemistry: Basic concepts and applications*, Pergamon Press, 1981; Mager, S., Horn, M., *Stereochimia compușilor organici*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984.

CHIT, produs sub formă de pastă care se folosește la îmbinarea unor obiecte sau materiale, la umplerea unor găuri sau crăpături, la etanșarea unor rosturi sau la uniformizarea suprafețelor în vederea vopsirii. Compoziția sa diferă după materialul pe care se aplică și după scopul în care este folosit. C. *de geam* se prepară din ulei de in, uleiuri vegetale sau reziduuri

de la fabricarea acestora, în amestec cu cretă. Pentru ferestrele metalice, și în amestec cu miniu de plumb.

C. *folosite în procesul de vopsire* pot fi pe bază de ulei și se aplică cu șpaclul (c. de cuțit C 891-1) sau prin stropire (C 721-1); pe bază de nitroceluloză (c. *de cuțit* C 822-1 sau c. *de stropit* C 822-2); pe bază de rășini alchidomelaminice cu uscare la temperaturi de 130...140°C, timp de 30 min (c. seria 5 240); pe bază de rășini alchidice stirenate (5603), cu uscare rapidă la aer; pe bază de rășini epoxidice, cu întărire în prezența poliaminelor (3 100 și 3 101).

C. *poliesteric nesaturat* 6 755 se întărește prin reacție cu peroxid de benzoil; se poate aplica în straturi foarte groase (pînă la 2 mm), se întărește rapid putînd fi șlefuit la o oră după aplicare. Este utilizat la repararea automobilelor și la îmbunătățirea aspectului batiurilor de mașini-unelte.

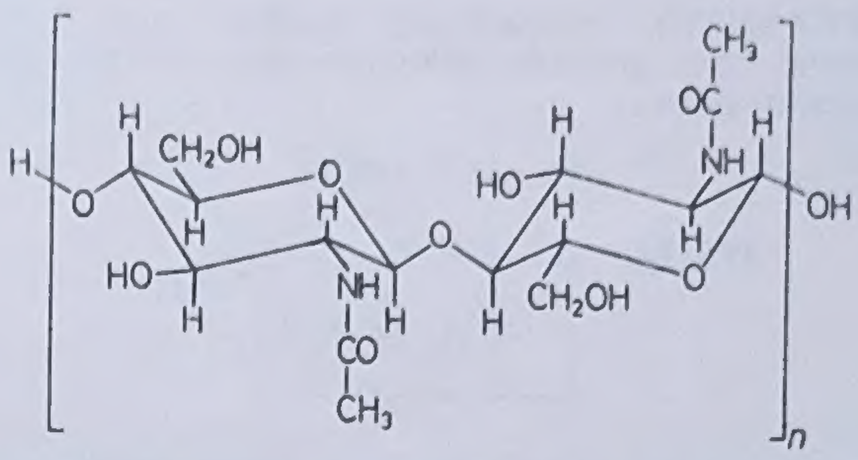
C. *antifonic*, folosit la reducerea vibrațiilor pereților metalici ai vagoanelor de cale ferată sau la șasiul automobilelor. Se pot realiza fie pe bază de dispersii apoase de copolimeri acrilici, fie pe bază de amestecuri bitum — cauciuc sau din plastisoli de PVC gelatinizați la temperaturi de 150...160°C (v. și *Masticuri*).

C. *pentru reparațiile de mobile* se fabrică din ceruri dizolvate în terebentină și amestecare cu talc și barită.

C. *bituminos* (mastic bituminos), produs din bitum de petrol amestecat cu un filer (material hidrofil ca, de exemplu, cretă, cenușă de termocentrale etc.), folosit la umplerea rosturilor între pavele pe stradă sau între plăcile de beton ale drumurilor, uneori și pentru izolarea acoperișurilor.

C. *anticorosive* se utilizează la realizarea protecțiilor anticorosive prin înzidire, placare sau chituire continuă atît la utilajele metalice cît și la rezervoare, bazine, cuve de beton, pardoseli, rigole, care pot fi corodate de diferite substanțe chimice agresive. Ele asigură rezistența în exploatare pe durate îndelungate a utilajelor și construcțiilor din industriile chimică, textilă, pielărie, alimentară etc. Se fabrică: c. *anorganice* (Arnolex) pe bază de silicați alcalini, întărite cu fluosilicați, rezistente în special la acizi diluați și concentrați, pînă la temperaturi ridicate; c. *pe bază de rezoli fenolici* (Carbadez, conținînd grafit, și Siladez, conținînd SiO_2) care se întăresc cu catalizator (*p*-toluensulfoclorură), rezistente în medii acide pînă la 180°C. Se folosesc ca materiale de pozare și rostuire pentru pardoseli și ca mortar pentru înzidiri de cărămizi antiacide; c. *furanice pe bază de rășini furfurilidenacetonă* (Oramin) care se întăresc prin cataliză cu acid benzensulfonic, rezistente de la −10 la +80°C în medii acide, alcaline și neutre sau slab oxidante; c. *epoxidice*, care se întăresc fie cu poliamine, fie cu aducți ai acestora cu rășini epoxidice sau furanice (Alorex, Rebonit, Rexidur). Există o mare varietate de astfel de c., rezistente la temperaturi cuprinse între −35°C și +80°C în medii alcaline, neutre, uleiuri minerale, alcooli. Ele pot fi întrebuințate și în instalațiile industriei alimentare. Se folosesc la placări, la pardoseli continui, la nivelări și reparații ale defectelor suprafețelor de beton și foliilor vulcanizate; c. *poliesterice nesaturate* (SILUREX), care se întăresc în prezența peroxizilor organici și sînt rezistente în medii neutre și acide chiar foarte oxidante. Nu rezistă la alcalii. Pot fi utilizate la pozare și rostuire de plăci și cărămizi antiacide, pardoseli continui.

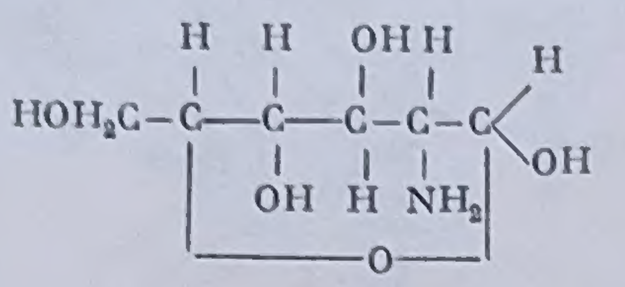
CHITINĂ, polizaharidă care conține azot, componentă de bază a exoscheletului crustaceelor, insectelor, a tegumentului dur al viermilor. Se găsește în ciuperci, drojdii și unele plante vasculare. Apare de asemenea la diatomee. C. este alcătuită din molecule de 2-acetamido-2-desoxi-β-D-glucopiranoză (sin. *N-acetil-glucozamină*, *N-acetilchitozamină*) legate între ele 1,4-β-glicozidic. Macromoleculele filiforme, asemănătoare celor



de celuloză, sînt asociate prin legături de hidrogen în care sînt angajate grupările amidice și hidroxilice. În c. gruparea amidică adoptă conformația *trans*. Spectrele de raze X (K. H. Meyer și G. W. Pankov, 1935) demonstrează structura cristalină a c., în care, celulei elementare rombice alcătuită din opt resturi de *N*-acetilglucozamină îi corespund dimensiunile 19,25×10,46×9,40 Å. Perioada de identitate, 10,46 Å, cuprinde două unități de bază. În c. se disting zone orientate care alternează cu cele amorfe; raportul dintre aceste zone diferă într-o oarecare măsură după proveniență. Între c. de origine animală și cea vegetală nu apar diferențe semnificative. Structura c. a fost confirmată și prin spectre IR, Raman, UV (dicroism circular), ^{13}C—RMN și microscopie electronică. C. izolată din resursele naturale e o pulbere albă, microcristalină, insolubilă în acizi minerali diluați, în hidroxizi alcalini sau solvenți organici uzuali. Spre deosebire de celuloză, nu se dizolvă în soluția cuproamoniacală. E solubilă în HCl și H_2SO_4 conc., în acid formic sau într-un amestec de acid tricloroacetic și diclorometan. Se obțin dispersii în soluțiile unor săruri cum, ar fi tiocianatul de litiu. C. are d^{21} 1,398, n_D 1,525, iar soluția proaspătă în HCl conc. $[\alpha]^{22}$—14,7°. Sub acțiunea HCl conc. c. e hidrolizată treptat pînă la glucozamină. Pe cale enzimatică c. e degradată la *N*-acetilglucozamină de sistemul chitinolitic alcătuit din două hidrolaze, chitinaza și chitobiaza. Prin tratare cu KOH conc. au loc scindări ale unor legături, implicînd în primul rînd gruparea amidică cu formarea produsului de degradare cunoscut sub numele de *chitozan*. La dezacetilare completă se ajunge prin încălzirea c. cu hidrat de hidrazină sau prin fierbere îndelungată cu NaOH conc., cînd însă este afectat în mare măsură și scheletul de bază. C. dă reacțiile caracteristice grupărilor hidroxilice. În funcție de condițiile de lucru, aceste reacții pot fi însoțite de scindări mai mult sau mai puțin avansate ale moleculei, ducînd la amestecuri de produși neunitari. Asemenea amestecuri se obțin la reacția de metilare, de acetilare cu anhidridă acetică în H_2SO_4 și la esterificarea cu HNO_3 conc. În soluție de *N*, *N*-dimetilacetamidă conținînd LiCl sau LiBr, c. reacționează cu izocianații, derivați ai acidului carbamic și acizilor carboxilici, pentru a da compușii corespunzători, cu menținerea scheletului de bază. C. se izolează din carapacea racilor, îndepărtînd componentele care o însoțesc ($CaCO_3$, proteine, grăsimi etc.), prin tratarea carapacei mărunțite cu HCl dil., apoi NaOH dil., urmată de extracții cu alcool și eter. Produsul brut se dizolvă în H_2SO_4 60% la rece, iar după filtrare c. e precipitată din soluție cu apă. Pentru identificare, c. este transformată în chitozan, care dă cristale caracteristice cu acizii minerali (HCl, H_2SO_4) și colorație violetă la tratare cu iod și H_2SO_4. Determinarea cantitativă a c. se face prin hidroliză totală și dozarea glucozaminei (fotocolorimetric) sau a acidului acetic (gazcromatografic). C. este utilizată la obținerea unor erbicide polimere, pentru imobilizarea enzimelor, la clarificarea oțetului. Din soluțiile de c., prin îndepărtarea solventului sau prin precipitare în condiții adecvate, se ajunge la folii sau fibre de c., cu o bună elasticitate și rezistență mecanică. V. și *Celuloză*; *Polizaharide*.

Bibl.: Bodea, C., *Tratat de biochimie vegetală*, Partea I, *Filochimie*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1964.

CHITOZAMINĂ, aminoglucid rezultat prin înlocuirea hidroxilului vecin grupării carbonilice din molecula glucozei, cu radicalul amino :



Intră în constituţia acidului mucoitinsulfuric. N-acetil-chitozamina este componentul polizaharidului chitină. Sin. *glucozamină*.

CHLOPINIT, $(Y, U, Fe)(Nb, Ta)_2 TiO_9$, mineral radioactiv complex, constituit din metale rare cu conţinut de heliu (1,02 cm^3 la 1 g de mineral), întîlnit în filoane pegmatitice cu cuarţ, feldspaţi şi mice, asociat cu zircon, ortit, granat, sfen, apatit, magnetit, epidot, zoizit, clorit etc. Se prezintă sub formă de mase compacte sau de cuiburi rotunjite. Are culoarea neagră sau cafenie, cu luciu de smoală, semimetalic şi cu urma brună închisă. În secţiuni subţiri este translucid, cu nuanţe cafenii. Are spărtura concoidală-aşchioasă, duritatea 5—6 şi *d* 5,24. Este izotrop, cu indicele de refracţie *n* 2,10—2,15. În lumina reflectată are culoarea cenuşie-crem. Se descompune greu în acid sulfuric la cald şi uşor în acid fluorhidric.

CHLOREX, $ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$, eter diclordietilic 2,2′. Lichid incolor, stabil, necorosiv, masa mol. 143,06; p.f. 178,5°; căldura specifică 0,369 cal/g (20...30°C); căldura latentă de vaporizare 64,1. Solubil în apă, la 20°C şi în alcool. Nu este miscibil cu hidrocarburile parafinice. Se obţine prin clorurarea eterului etilic. Se întrebuinţează ca dizolvant selectiv în prepararea uleiurilor lubrifiante, a lacurilor, în sinteza organică.

CHLOROPAL, varietate de nontronit de culoare verzuie, care conţine opal, în amestec. Are duritatea variabilă de la 1—5, după conţinutul în opal.

CHONDRIOM, complex lipoido-proteic, care ar avea rolul de suport al catalizatorilor biologici şi de a participa direct la procesele de secreţie. Conţine : proteine, 65%; gliceride, 29%; lecitină şi cefalină, 4%; colesterol, 2%; acid ribonucleic în cantitate mică, vitaminele A şi C precum şi combinaţii chimice cu grupări —SH. S-au pus, de asemenea, în evidenţă citocromoxidaza, succinoxidaza, dehidrogenaza etc.

CHONDRODIT, $Mg_5[(OHF)_2/(SiO_4)_2]$, silicat de magneziu din grupul norbergitului, întîlnit în calcare cristaline de contact, în formaţiuni geologice foarte vechi. Cristalizează în sistemul monoclinic, în mici cristale faţetate, sau se prezintă în granule sferice ori în agregate grăunţoase. Are clivaj bun, spărtură concoidală pînă la neregulată şi luciu sticlos pînă la răşinos. Culoarea este albă-gălbuie, galbenă ca lămîia sau ca mierea, iar uneori roşie, brună. Este transparent pînă la opac. Duritatea 6—6,5, *d* 3,1—3,2. Nu se topeşte la flacăra suflătorului, iar în acizi se descompune.

CHUBUTIT, $PbCl_2 \cdot 7PbO$, mineral din grupul oxihalogenaţilor, cristalizat în sistem pătratic, ca şi lorettoitul, cu care se aseamănă. Are culoarea galbenă deschisă; *d* 7,6.

Lei 115